

51

Int. Cl.:

C 08 g, 20/38

% (2)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5, 20/38

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1917 798

Aktenzeichen: P 19 17 798.1

Anmeldetag: 8. April 1969

Offenlegungstag: 15. Oktober 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Strahlungsempfindliche telomerisierte Polyamide

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: PPG Industries Inc., Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Vertreter: Hann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Michael,  
Patentanwalt, 6350 Bad Nauheim

72

Als Erfinder benannt: D'Alelio, Gaetano Francis, South Bend, Ind. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1917798

ORIGINAL INSPECTED

BEST AVAILABLE COPY

© 10.70 009 842/1758

55/90

1917798

3. April 1969

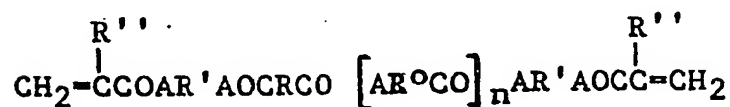
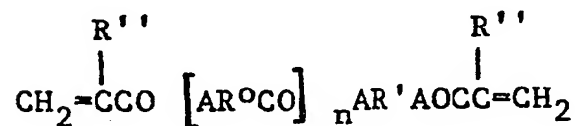
H / W (81) 4217 etc.

PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA., USA

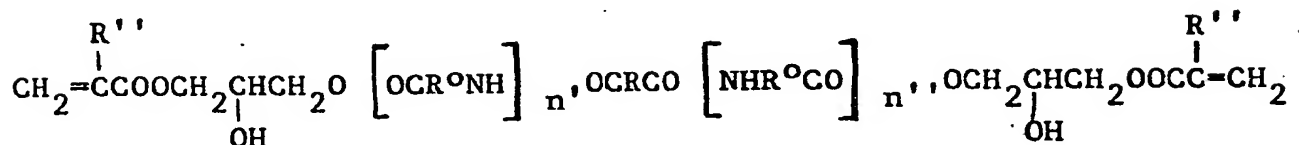
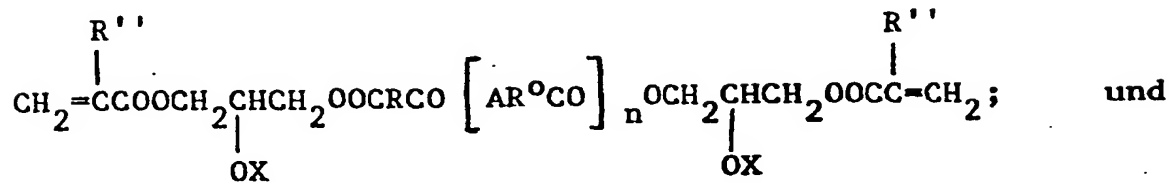
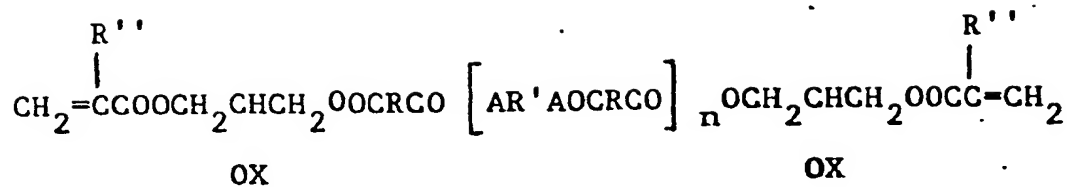
## STRAHLUNGSEMPFINDLICHE TELOMERISIERTE POLYAMIDE

Diese Erfindung betrifft im allgemeinen strahlungsempfindliche Polymere. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf viskose, lösliche und fließfähige Polymere von relativ niedrigem Molekulargewicht, die auch als Oligomere bezeichnet werden können und die, wenn sie einer ionisierenden Strahlung unterworfen werden, unlöslich und unschmelzbar werden. Spezifischer ausgedrückt betrifft die Erfindung telomerisierte Polyamide, die beim Bestrahlen in dreidimensionale vernetzte, unlösliche und unschmelzbare Polymere unter Verwendung von relativ niedrigen Bestrahlungsdosierungen umgewandelt werden.

Die telomerisierten Polyamide nach dieser Erfindung sind Diacrylverbindungen, die Amidgruppen oder lineare Polyamide enthalten, oder lineare Diacrylpolyamide, die eine der nachstehenden Formeln besitzen:



009842/1758



In diesen Formeln haben die allgemeinen Symbole folgende Bedeutung:

$n$  hat einen Wert von 0 - 14;  $n'$  und  $n''$  haben jedes einen Wert von mindestens 1 und die Summe von  $n'$  und  $n''$  ist nicht größer als 14; A ist ein zweiwertiger Rest der Gruppierung -O- oder -NH-, wobei mindestens ein -NH- Rest pro Molekül vorhanden ist;  $\text{R}^0$  ist ein zweiwertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen; R ist entweder eine Bindung zwischen zwei benachbarten Carboxylresten oder ein zweiwertiger gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen;  $\text{R}'$  ist ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 10 Kohlenstoffatomen;  $\text{R}''$  ist Wasserstoff oder Methyl;  $\text{R}'''$  ist Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen und X ist Wasserstoff oder ein Acylrest der Formel  $\text{R}'''\text{CO}$ .

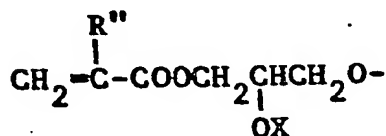
009842/1758

Die linearen Polyamide, die sich entweder von der Kondensation von Aminocarbonsäuren oder von der Kondensation von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, einschließlich cycloaliphatischen, Polycarbonsäuren mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, einschließlich cycloaliphatischen, Polyaminen oder Aminoalkoholen ableiten, besitzen Endgruppen, die mit sehr strahlungsempfindlichen Acrylgruppen verschlossen oder verkappt sind, wobei diese Acrylgruppen die Formel haben:

$$\text{CH}_2=\overset{\text{R}''}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COA}-$$
 und in dieser Formel R'' Wasserstoff oder Methyl ist und A entweder O oder NH ist.

Die Diacrylverbindungen mit Amidgruppen oder die linearen Diacrylpolyamide leiten sich ab von der Kondensation eines Glycidylacrylates mit

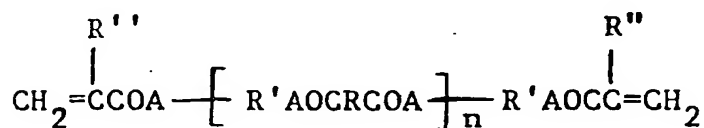
- (1) einem linearen Kondensationspolymeren einer gesättigten aliphatischen (einschließlich cycloaliphatischen) Polycarbonsäure und eines gesättigten aliphatischen Diamins oder Aminoalkohols oder
- (2) einem linearen Kondensationspolymeren einer gesättigten aliphatischen Aminocarbonsäure, das mit einer gesättigten aliphatischen oder Dicarbonsäure umgesetzt worden ist, um an beiden Endgruppen des gebildeten Kondensationsproduktes Säuregruppen zu erhalten. Diese telomerisierten Polyamide haben die folgenden sehr strahlungsempfindlichen Endgruppen:





Der hier verwendete Ausdruck "Polyamide" schließt auch Amid-Ester-Mischpolykondensate ein und auch Polymere in der alle Kondensationsgruppen Amidgruppen sind.

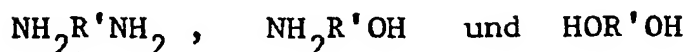
Eine Gruppe der telomerisierten Polyamide nach dieser Erfindung kann durch die allgemeine Formel



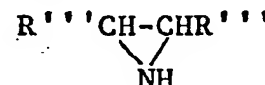
dargestellt werden. In dieser Formel haben die allgemeinen Symbole die folgende Bedeutung: A ist O oder NH wobei aber mindestens ein A pro Molekül NH ist und vorzugsweise mindestens 50% der A - Gruppen NH sind; R ist eine einfache Bindung zwischen zwei benachbarten Carboxylresten oder ein zweiwertiger gesättigter oder ungesättigter aliphatischer (einschließlich cycloaliphatischer) Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen; R' ist ein zweiwertiger gesättigter oder ungesättigter aliphatischer (oder cycloaliphatischer) Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 10 Kohlenstoffatomen; R'' ist Wasserstoff oder CH<sub>3</sub> und n ist eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 - 14.

Der Rest -AOCRCOA- kann definiert werden als der Dicarbonsäurerest, der sich von einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäure ableitet, wie Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Sebazin-, Malein-, Fumar-, Itakon-, Citrakon-, Mesakon-, Acetylendicarbon-, Akonit-, alpha-Methylitakon, alpha-alpha-Dimethyl-itakon-, 1,2-Tetrahydrophthal-, 1,3-Tetrahydrophthal-, 1,4-Tetrahydrophthal-, trans-1,4-Cyclohexendicarbonsäure bzw. -säuren und dgl. und Umsetzung mit einem Diamin, einem Alkanolamin oder einer Mischung aus einem

Glykol und einem Diamin oder einer Mischung aus Alkanolamin und einem Diamin. Diese Diamine, Alkanolamine und Glykole können durch die Formeln



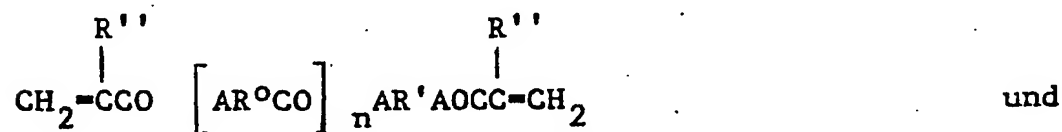
jeweils dargestellt werden. Die Gruppe -NH- ist zwar die bevorzugte verbindende Amidgruppe, doch ist für die meisten Anwendungsgebiete der Erfindung die Gruppe -NR'-, wobei R' die bereits definierte Bedeutung hat, gleichwertig. Es können auch die entsprechenden Alkylenimine der Formel



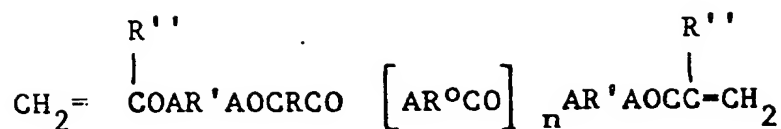
verwendet werden, wenn diese zur Verfügung stehen, wobei R''' H oder eine Alkylgruppe mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen ist.

Telomerisierte Polyamide mit einer größeren Zahl von sich wiederholenden Segmenten oder Einheiten, die infolgedessen ein höheres Molekulargewicht als die einfachsten Polyamide besitzen, erhält man, wenn man das Verhältnis der n Mole der Dicarbonsäure und der n + 1 Mole des Diamins oder Aminoalkohols zu den 2 Molen von Acrylsäure erhöht, um das Molverhältnis von Dicarbonsäure:Diamin:Acrylsäure von:n:(n + 1):2 aufrecht zu erhalten. Daraus ergibt sich, dass das einfachste Polyamid aus einem Mol einer Dicarbonsäure, zwei Molen eines Diamins oder dergleichen und zwei Molen einer Acrylsäure erhalten wird. Wenn der Wert von n für die Dicarbonsäure auf 2 erhöht wird, wird der Wert für das Diamin 3 und der für die Acrylfunktion bleibt konstant.

Eine andere Gruppe von telomerisierten Polyamiden kann durch die allgemeinen Formeln



009842/1758



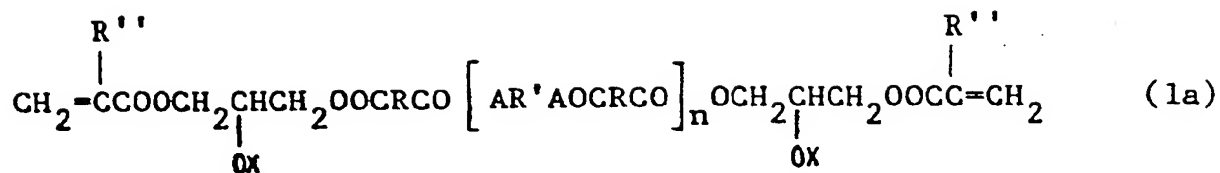
dargestellt werden, wobei A, R, R', R'', R<sup>O</sup> und n die bereits angegebene Bedeutung haben.

Der Wert von n oder die Zahl der sich wiederholenden Einheiten innerhalb der eckigen Klammer der Formel kann durch verschiedene Methoden bestimmt oder kontrolliert werden. Wenn zum Beispiel Caprolaktam als Ausgangsmaterial verwendet wird, bestimmt die Zahl der Mole von Caprolaktam, die an ein Mol Wasser, das zum Start der Reaktion verwendet würde, den Wert von n. Wenn zum Beispiel 3 oder 5 Mole Caprolaktam pro Mol Wasser verwendet werden, sind die Werte von n in der Formel jeweils 3 oder 5. Wenn eine Aminosäure oder ein Ester einer Aminosäure verwendet wird, können die Dämpfe aus der Reaktion in einer Eisfalle oder in einer "Dean-Stark"-Falle kondensiert werden und die Reaktion fortgesetzt werden, bis die theoretische Menge an Wasser oder Alkohol abgeschieden worden ist, um den gewünschten Polymerisationsgrad zu erreichen.

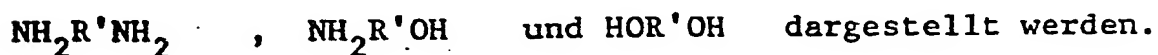
Da in den Kondensationsprodukten aus Aminocarbonsäure oder Caprolaktam die Endgruppen sich voneinander unterscheiden, ist es erforderlich, ein Diamin oder ein Alkanolamin oder ein Glykol zuzugeben, um eine Gruppe zu erhalten, die sich mit der Acrylverbindung umsetzt, oder eine zweibasische Carbonsäure oder ein Anhydrid, um das Polymere in ein Produkt umzuwandeln, das zwei endständige Säuregruppen hat, die mit beta-Hydroxyäthylacrylat u. dgl. umgesetzt werden können.

Eine andere Gruppe von telomerisierten Polyamiden nach dieser Erfindung kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:

009842/1758



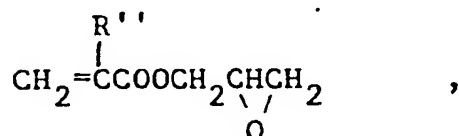
In dieser Formel bedeutet A -O- oder -NH-, wobei aber mindestens eine A Gruppe pro Molekül -NH- ist und vorzugsweise mindestens 50% der A Gruppen -NH- sind; n hat einen Wert von 1 - 14; R ist eine Bindung zwischen zwei benachbarten Carboxylresten oder ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen; R' ist ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest. (einschließlich cycloaliphatischer Reste) mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen; R'' ist Wasserstoff oder CH<sub>3</sub>; R''' ist Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, (gesättigt oder ungesättigt) mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen; und X ist Wasserstoff oder eine Acylgruppe der Formel R'''CO. Der Rest -AOCRCOA-, kann als Dicarbonsäurerest definiert werden, der sich von gesättigten aliphatischen Säuren ableitet, wie Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin- und Sebazinsäure oder von ungesättigten aliphatischen Säuren, wie Malein-, Fumar-, Itakon-, Citrakon-, Mesakonsäure u.dgl. und deren Anhydriden und durch Umsetzung dieser Säuren mit einem Diamin oder einem Alkanolamin oder einer Mischung aus einem Glykol oder einem Diamin oder einer Mischung aus einem Alkanol und einem Diamin erhalten wurde. Diese Diamine, Alkanolamine und Glykole können jeweils durch die Formeln



Auch in diesem Falle ist die -NH- Gruppe die bevorzugte verbindende Amidgruppe, doch ist für die meisten Anwendungsgebiete die Gruppe -NR'- mit der bereits definierten Bedeutung von R' äquivalent.

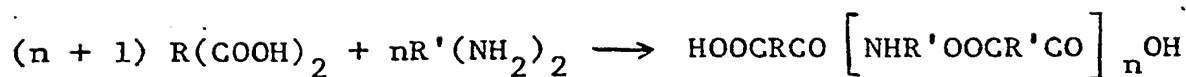
Im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit der Amine mit der Doppelbindung in der Acrylsäure und in den ungesättigten Dicarbonsäuren, sollten Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um diese Reaktion zu vermeiden oder auf ein Minimum zu beschränken, falls eine ungesättigte Dicarbonsäure verwendet wird. Die Anlagerung der Amine an äthylenische oder ungesättigte Gruppen wird durch Suspendieren der Ausgangsstoffe in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Xylol, Benzol, Toluol, Naptha, Cyclohexan, Octan u.dgl. verzögert. Der Kohlenwasserstoff wird vorteilhafterweise entfernt, wenn er nicht länger für diesen Zweck benötigt wird. Die Anlagerung des Amins an die ungesättigte Gruppe kann auch durch Verwendung von Säurechloriden der Dicarbonsäuren für die Reaktion mit Aminen bei der Herstellung der Polyamide vermieden werden.

Diese sehr strahlungsempfindlichen telomerisierten Polyester erhält man aus geeigneten Acrylderivaten, wie den Glycidylestern der Formel

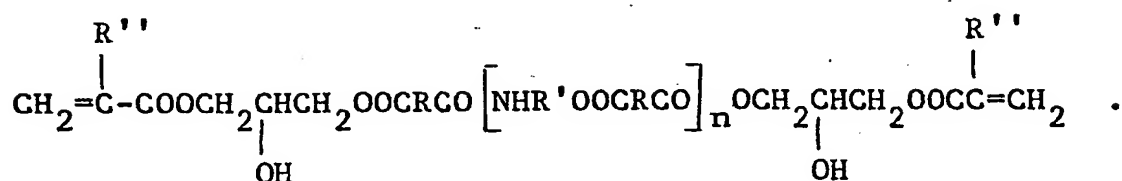
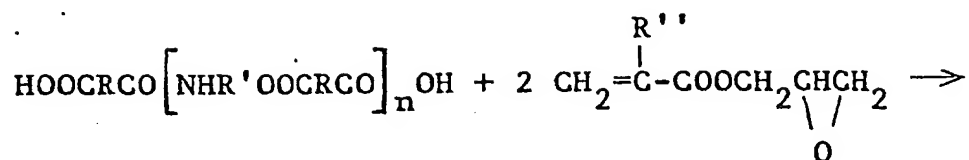


Polyamiden mit durch Reaktion mit endständiger Carboxyl-Gruppe. Bei diesen Ausgangsstoffen bildet das Glycidylacrylat, das ein Derivat des dreiwertigen Glycerins ist, lineare Ester-amide, die eine freie, nicht umgesetzte Hydroxylgruppe enthalten.

Ein aliphatisches Polyamid mit zwei endständigen Carboxyl-Gruppen setzt sich bei der Umsetzung mit Glycidylacrylat unter Bildung von linearen Hydroxyl-substituierten strahlungsempfindlichen Polyesteramiden nach folgenden Gleichungen um:

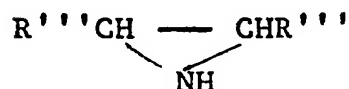


dann



Diese Gruppe von Oligomeren kann durch die vorstehende Formel dargestellt werden, bei der  $n = 1 - 14$  bedeutet. Wenn ein Alkanolamin oder eine Mischung eines Diamins und eines Glykols oder eine Mischung eines Diamins und eines Alkanols anstelle des Diamins bei der vorhin genannten Reaktion verwendet wird, ist das Produkt demjenigen ähnlich, das bei (1a) erhalten wird, mit der Ausnahme, dass einige der  $-NH-$  Reste durch  $-O-$  Reste ersetzt worden sind. Infolgedessen kann, wenn A entweder  $-O-$  oder  $-NH-$  bedeutet die Formel so geschrieben werden wie bei 1a.

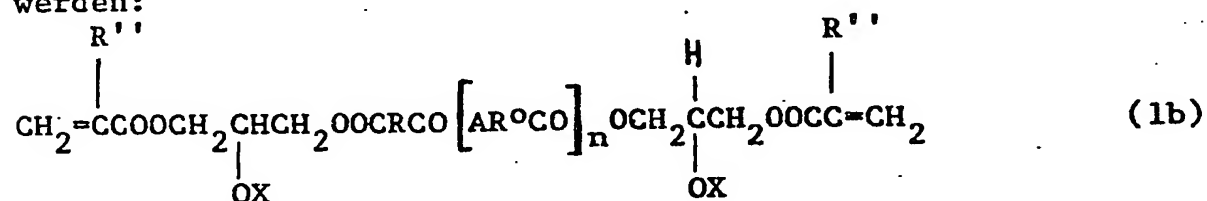
Anstelle des Diamins oder Alkanolamins, kann das entsprechende Alkylenimin der Formel



verwendet werden, falls dieses existiert, wobei  $R'''$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen ist.

Telomerisierte Polyamide mit einer größeren Zahl von sich wiederholenden Segmenten und einem infolgedessen höheren Molekulargewicht als die einfachsten Polyamide, können hergestellt werden, indem man das Verhältnis der  $n$  Mole der Dicarbonsäure und der  $n + 1$  Mole des Diamins oder des Aminoalkohols zu den zwei Molen Acrylsäure erhöht, wobei das Molverhältnis von Dicarbonsäure:Diamin u.dgl.:Acrylsäure bei  $n:(n+1):2$  erhalten bleibt. Es ergibt sich somit, dass das einfachste Polyamid aus einem Mol Dicarbonsäure, zwei Molen Diamin und dgl. und zwei Molen Acrylsäure erhalten wird. Wenn der Wert von  $n$  für die Dicarbonsäure auf 2 erhöht wird, erhöht sich der Wert des Diamins auf 3 und derjenige für die Acrylfunktion bleibt konstant bei 2.

Eine andere Gruppe von telomerisierten Polyamiden nach der Erfindung kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



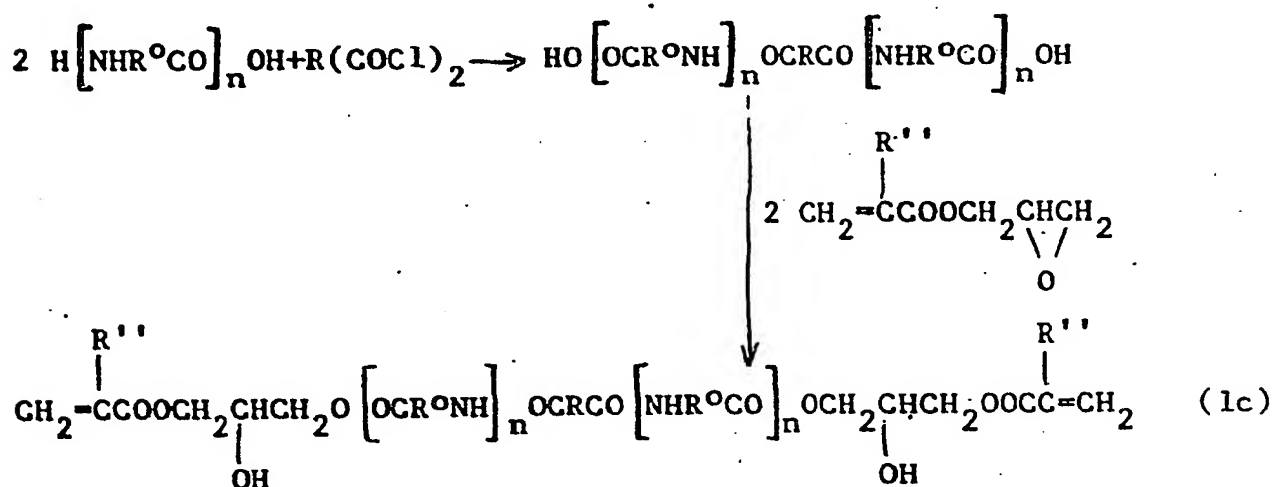
In dieser Formel haben A, R, R', R'', X und n die bereits definierte Bedeutung. R<sup>°</sup> ist ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4 - 10 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise mindestens 4 Kohlenstoffatome in einer geraden Kette zwischen seinen zwei an andere Bestandteile gebundenen Bindungen enthält. Außerdem sind mindestens 2 -NH- Gruppen in dem durch A dargestellten Polyamid vorhanden.

Der Wert von n oder die Zahl der sich wiederholenden Einheiten innerhalb der eckigen Klammer der Formel kann durch die bereits angegebenen Methoden bestimmt oder kontrolliert werden.

Da die Endgruppen in den Polykondensationsprodukten aus einer Aminocarbonsäure oder aus Caprolaktam voneinander abweichen, ist es erforderlich, eine Dicarbonsäure oder vorzugsweise ein Anhydrid zuzugeben, um das Polymere in ein Produkt umzuwandeln, das zwei endständige Säuregruppen enthält und mit dem Glycidylacrylat und dgl. umgesetzt werden kann.

Es ist aber auch möglich, zwei kleinere Einheiten zu kombinieren in eine Einheit, die zwei endständige Säuregruppen enthält, durch Umsetzung mit einem Dicarbonsäuredihalogenid.

Zum Beispiel:

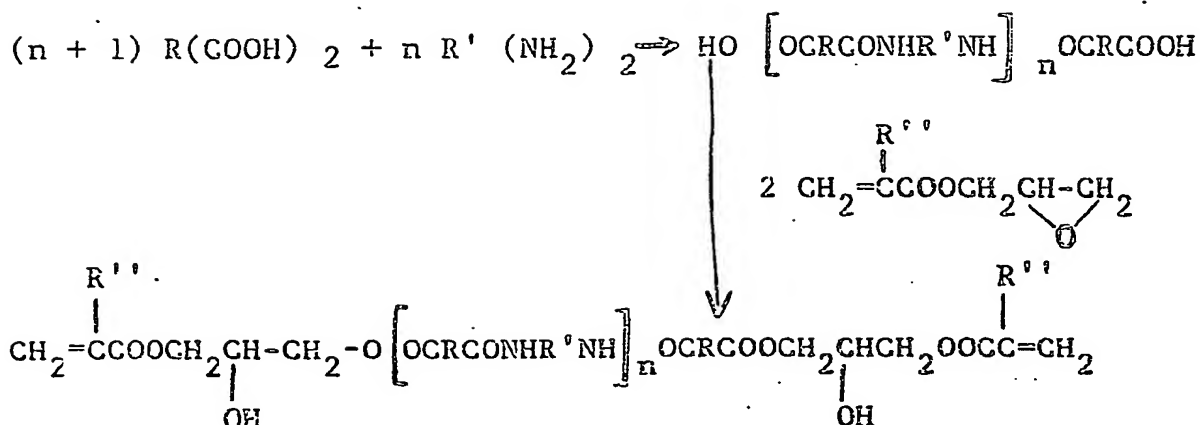


Mit den in OX umgewandelten Hydroxyresten und R, R'', R° und X in der bereits angegebenen Bedeutung stellt diese Formel die dritte Gruppe der mit Diacrylresten telomerisierten Polyamiden nach der Erfindung dar. In dieser Formel haben n' und n'' jedes einen Wert von mindestens 1 und n' + n'' ist nicht größer als 14.

Eine typische Synthese der telomerisierten Polyamide oder Polyamidester dieser Erfindung wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:

009842/1758





Die telomerisierten Polyamide nach der Erfindung sind besonders zum Mischen mit verschiedenen Typen von Polyamiden geeignet, insbesondere mit solchen, die durch Bestrahlung nicht vernetzt werden oder die einen so hohen Grad an Bestrahlung zur Vernetzung benötigen, dass diese durch eine Zersetzung, einen Abbau oder eine Verfärbung begleitet ist. Wenn das telomerisierte Polyamid nach der Erfindung mit einem anderen Polyamid gemischt wird, z.B. mit Polyamid aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure oder mit Polycaprolaktam erleichtert die Ähnlichkeit in der Struktur des Polyamids nach der Erfindung mit der Struktur des Polyamids dem es beigefügt wird, das Mischen und macht die beiden Produkte gleichzeitig besser verträglich. Dadurch werden die Eigenschaften des Polyamides, dem die telomerisierten Polyamide nach der Erfindung zugemischt werden, weniger in ihren Eigenschaften verändert oder nachteilig beeinflusst. Dadurch ist es möglich, die Produkte nach der Erfindung in Mischungen mit anderen Polyamiden als Vernetzungsmittel mit einer verbesserten Verträglichkeit zu verwenden und anschließend die Vernetzung durch Strahlung durchzuführen, ohne die wesentlichen Eigenschaften des Grundpolyamides nachteilig zu beeinflussen. Infolgedessen werden die Verbesserungen, die durch die Vernetzung erreicht werden in keiner Weise durch die Anwesen-

heit von unverträglichen Gruppen oder Gruppen die weniger beständig sind oder die andere Eigenschaften haben als die Amidgruppen des Basispolymeren kompensiert.

In Anbetracht der Tatsache, dass die bisher erforderliche Bestrahlungsdosis zur Vernetzung der meisten Polymeren so hoch war, dass sie mit einem Abbau des Polymeren begleitet war, insbesondere bei Polyamiden auf Basis von Hexamethylen<sup>\*</sup> und Adipinsäure und ähnlichen Polyamiden, ist es besonders wichtig, dass das Mischen der telomerisierten Polyamide nach dieser Erfindung eine einfache Vernetzung derartiger Polyamide und anderer aliphatischer Polymere bei sehr niedrigen Strahlungsdosierungen und ohne Abbau des Polymeren erlaubt. Dieser Vorgang wird später noch näher beschrieben werden.

\* diamin

Obwohl die telomerisierten Polyamide nach dieser Erfindung besonders als Zusatzstoffe für Polyamidkunststoffe wie Polyamide auf Basis von Hexamethyldiamin und Adipinsäure oder auf Basis von Caprolaktam geeignet sind, können die Produkte auch in Mischung mit zahlreichen anderen Typen von Polymeren benützt werden. Derartige Polymere sind z.B. gesättigte und ungesättigte Polyester, einschließlich derjenigen auf Basis von Maleinsäure-Äthylenglykol, Phthalsäure-Äthylenglykol; Polyvinylacetat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid-Typen u.dgl.

Die Polyamidkunststoffe, für die die telomerisierten Polyamide nach der Erfindung besonders geeignet als Zusatzstoffe für eine Strahlungsbehandlung sind, können als Polymere dargestellt werden, die im wesentlichen aus einer Vielzahl von sich wiederholenden Einheiten der folgenden Formeln bestehen:



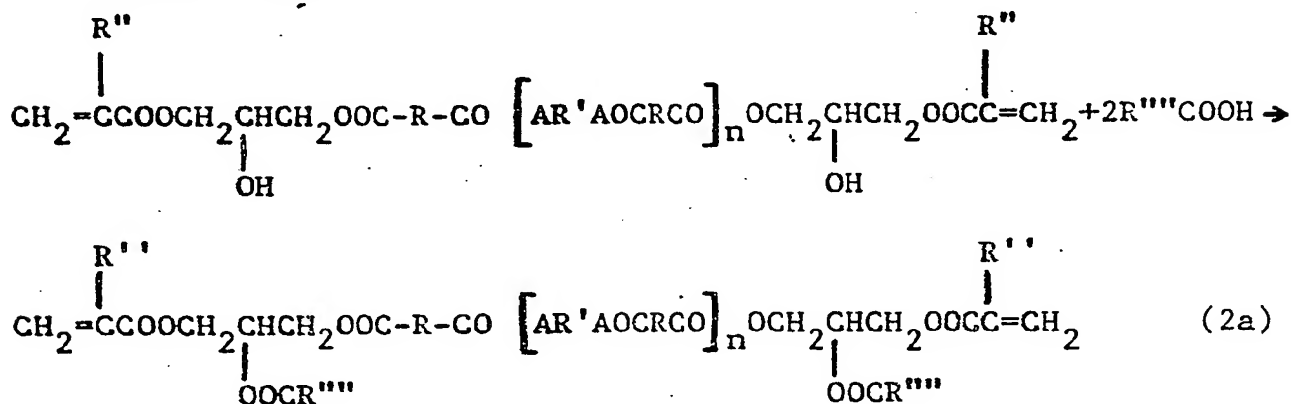
In diesen Formeln sind die  $R^{\circ}$  Gruppen zweiwertige gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 4 - 10 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise mindestens 4 Kohlenstoffatome in der geraden Kette der sich wiederholenden Einheit enthalten. Die Formel  $-RCONH-$  stellt eine Einheit eines Polyamides dar, das sich von einer Aminocarbonsäure wie  $NH_2(CH_2)_6COOH$  oder Caprolaktam ableitet. Die zweite der vorstehenden Formeln stellt eine Einheit von Polyamiden dar, die sich aus aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren herstellen lassen, wie aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure, die zur Herstellung des Produktes Nylon 66, das Polyhexamethylenadipamid ist, verwendet werden. Diese Polyamide können Molekulargewichte von 500 und höher für den Zweck dieser Erfindung haben, obwohl es nicht von praktischem Interesse ist, Polymere zu verwenden, die Molekulargewichte von höher als 100 000 haben. Der bevorzugte Molekularbereich liegt bei 10 000 bis 50 000.

In Abhängigkeit von der Natur von  $R$ ,  $R'$  und  $R''$  steigt die Viskosität dieser telomerisierten Polyamide von etwa 100 bis zu 9 000 Centistoke bei  $20^{\circ}C$ . in dem Ausmaß, wie sich der Wert von  $n$  von 1 auf 14 erhöht. In ähnlicher Weise schwankt das Molekulargewicht dieser telomerisierten Polyamide in Abhängigkeit von den Werten von  $n$ ,  $R'$  und  $R''$  von etwa 275 für das niedrigste Molekulargewicht bei einem Wert von  $n = 1$  bis zu etwa 8 800 für  $n = 14$ , wenn Decanbondicarbonsäure verwendet wird und das Diamin oder seine Mischungen mit Glykol oder der Aminoalkohol 14 Kohlenstoffatome enthält.

Die hydroxy-substituierten, oligomeren Polyamide mit endständigen Acrylgruppen, wie sie allgemein durch die Gleichungen

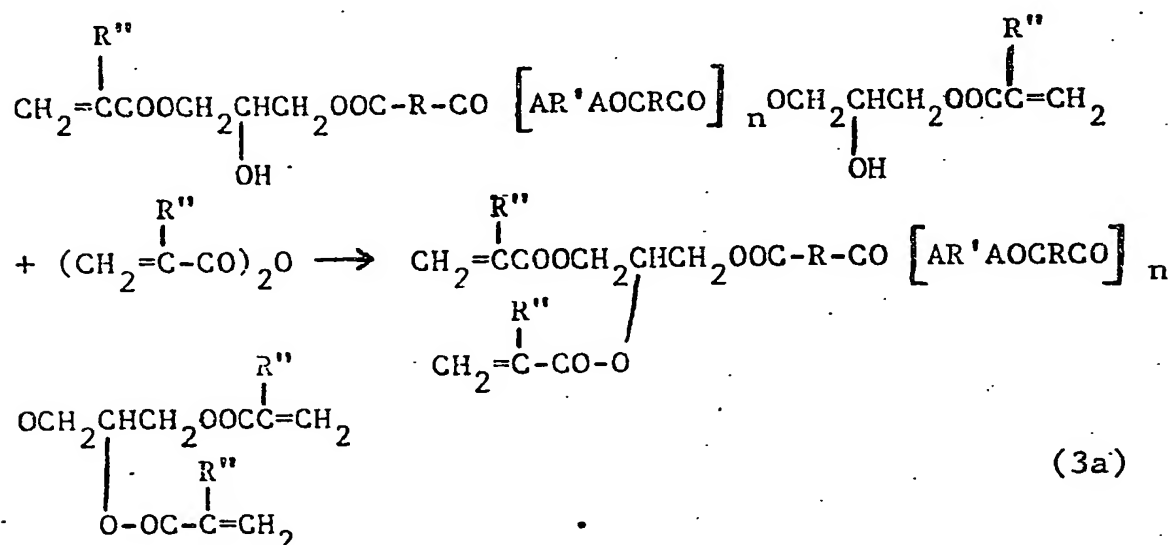
1a und 1b dargestellt werden, zeichnen sich durch spezifische und verbesserte Vorzüge aus, wenn man sie in Gegenwart von Zellulose wie Holz, Papier, Fasern, Faserplatten u.dgl. polymerisiert, z.B. als Überzüge, Imprägniermittel oder Bindemittel. Die Anwesenheit der alkoholischen Hydroxylgruppe führt zu einem verbesserten Benetzen der Zellulose und das Auftreten von Wasserstoffbindungen mit den Hydroxylgruppen der Zellulose führt zu einer verbesserten Adhäsion im Vergleich zu unsubstituierten oligomeren Polyamiden, wie sie durch die Formeln 1a, 1b und 1c dargestellt werden.

In denjenigen Fällen, bei denen die Gegenwart dieser Hydroxylgruppen nicht gewünscht oder nachteilig ist, z.B. bei der Dielektrizitätskonstante oder dem Leistungsfaktor, können die Hydroxylgruppen in Estergruppen durch Acylierung mit aliphatischen Säuren der Formel  $R'''COOH$  überführt werden, wobei in dieser Formel  $R'''$  Wasserstoff oder ein aliphatischer gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen ist. Derartige Säuren sind z.B. Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Acryl-, Methacryl-, Öl-, Stearinsäure u.dgl. oder deren Anhydride. Dabei bildet sich eine andere Klasse von geeigneten oligomeren Polyamiden nach der Erfindung entsprechend den Formeln:

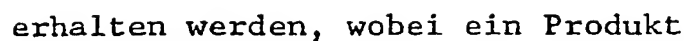
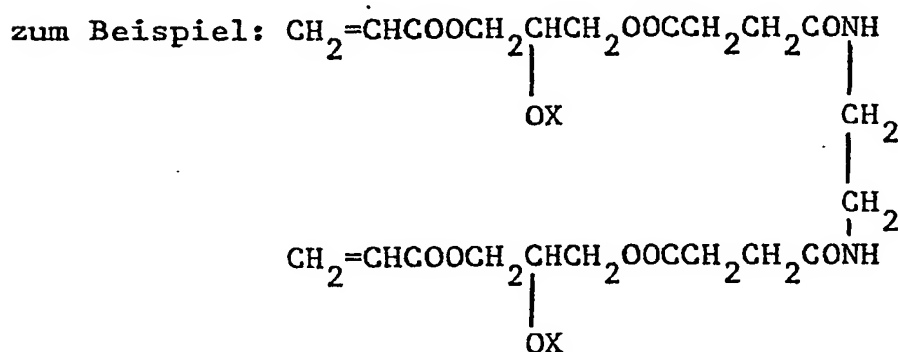


Die Acylderivate der telomerisierten Polyamide der Formeln 1b und 1c werden in ähnlicher Weise aus den entsprechenden Hydroxylverbindungen erhalten.

Durch Umsetzung der Hydroxyl-substituierten telomerisierten Polyamide der Gleichung 1a mit Acrylsäure oder Acrylanhydrid oder Acrylchlorid erhält man eine neue Klasse von telomerisierten strahlungsempfindlichen Polymeren, die wegen der erhöhten Anzahl von Acrylgruppen noch eine stärker verbesserte Empfindlichkeit gegenüber ionisierender Strahlung besitzt. Diese Umsetzungen verlaufen nach der Gleichung:



Einfache telomerisierte Polyamide nach der Erfindung können durch die Umsetzung von zwei Molen einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure der Formel  $\text{R}(\text{COOH})_2$  mit einem Diamin der Formel  $\text{R}'(\text{NH}_2)_2$  und zwei Molen eines Glycidylacrylats der Formel:


$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_2 & \text{CHCH}_2 & \text{OOCRC} & \text{CONHR}' & \text{NHOCRC} & \text{COOCH}_2 & \text{CHCH}_2 & \text{OOC} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ | & | & & & & | & | & | \\ \text{R}'' & \text{OX} & & & & \text{OX} & & \text{R}'' \end{array} ;$$


Anstelle der freien Säuren der Formel  $R(COOH)_2$  können geeignete Derivate dieser Säuren wie deren Anhydride, Säurechloride oder omega Aminoalkylamide bei der Synthese dieser Polyamide verwendet werden. Ebenso kann man anstelle der Diamine der Formel  $R'(NH_2)_2$  die entsprechenden Alkylenimine der Formel  $R'''\text{CH}-\text{CHR}'''$ , soweit diese existieren, verwenden, wobei

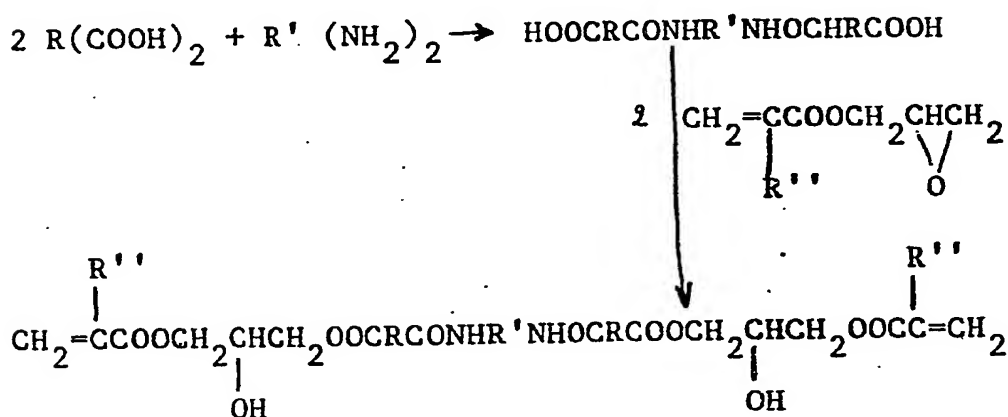
$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$$

R''' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen ist.

Telomerisierte Polyamide mit einer größeren Zahl von sich wiederholenden Segmenten und infolgedessen einem höheren Molekulargewicht als die einfachsten Polyamide, erhält man,

indem man das Verhältnis der  $n$  Mole des Diols und der  $n + 1$  Mole der Dicarbonsäure zu dem Verhältnis des Glycidylacrylates erhöht, wobei das Mol-Verhältnis von Diamin:Dicarbonsäure:Glycidylacrylat bei  $n:(n + 1):2$  gehalten wird. Es ergibt sich somit, dass das einfachste Polyamid erhalten wird, wenn ein Mol des Diamins und dergleichen mit zwei Molen Dicarbonsäure und zwei Molen Glycidylacrylat umgesetzt wird. Wenn der Wert von  $n$  für das Diamin und dgl. auf zwei erhöht wird, wird der Wert für die Dicarbonsäure drei und derjenige für die Acrylfunktion bleibt konstant bei zwei.

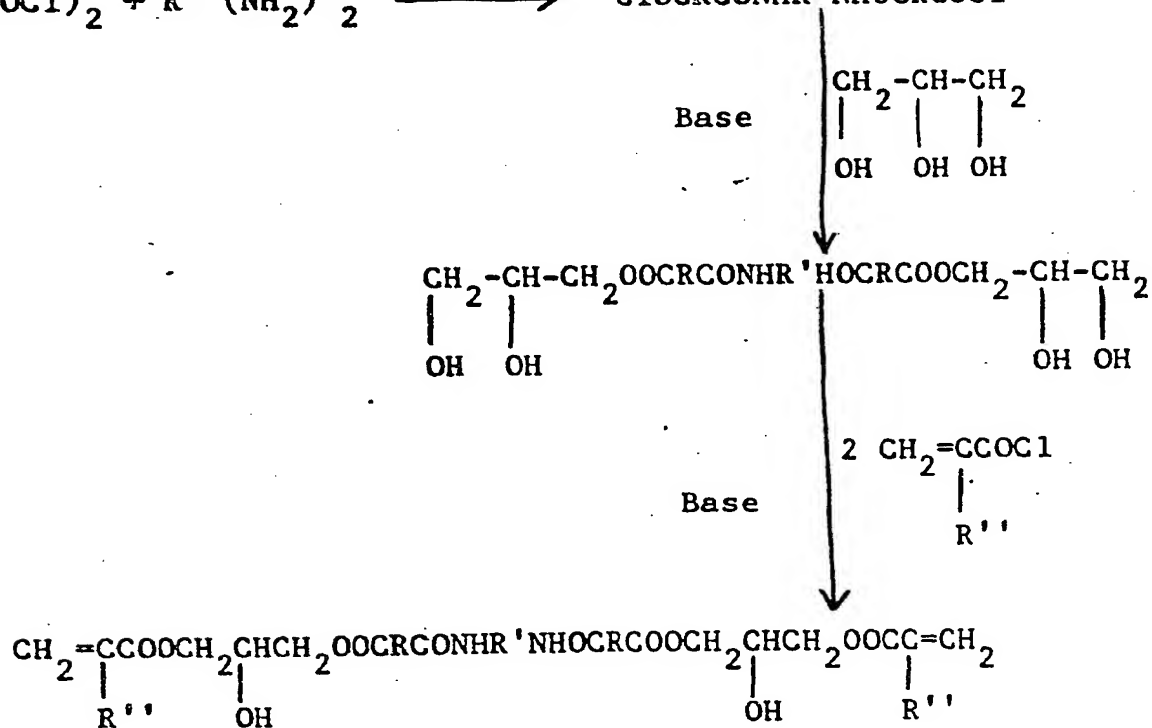
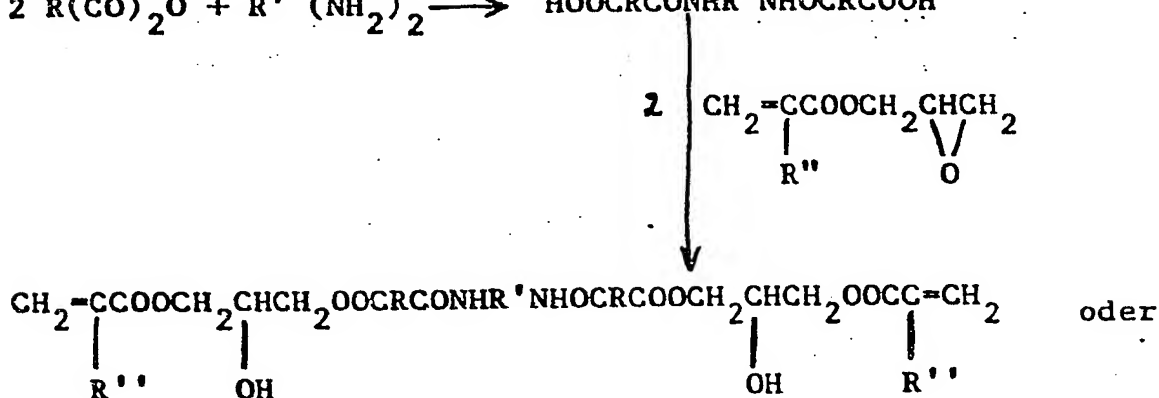
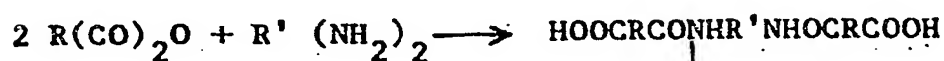
Die linearen Polyamide können durch verschiedene Typen von Standardreaktionen hergestellt werden, wobei man von Säuren oder deren Anhydriden oder Säurehalogeniden und Diaminen u. dgl. ausgeht. Die verwendeten Bedingungen entsprechen denjenigen wie sie für normale Reaktionen von Aminen mit Säuren, Anhydriden oder Säurehalogeniden benützt werden, um Säureamide zu erhalten. Das gleiche trifft auch für die Umsetzung der Glycidylgruppen mit den Säuren zu.



Dieses Produkt kann in Verbindungen umgewandelt werden, bei denen X einen Acylrest darstellt, indem man es mit einem ge-

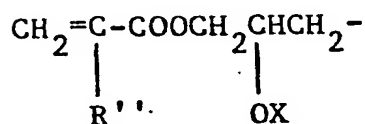
eigneten Acylhalogenid wie Acrylchlorid oder Acylanhydrid wie Essigsäureanhydrid umgesetzt, um das gewünschte Acylderivat zu bilden.

Nach anderen Varianten verläuft die Umsetzung nach folgenden Gleichungen:

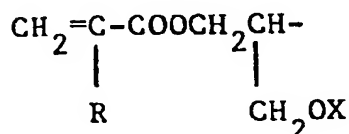




Bei den vorstehenden Formeln wird die Komponente des Glycidylacrylates durch die Struktur

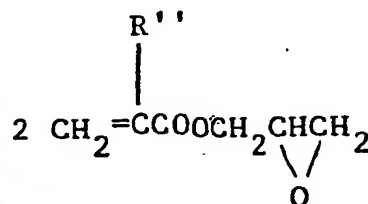
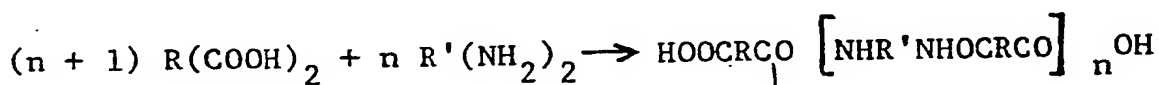


dargestellt. Es ist jedoch bekannt, dass der Oxiranring der Glycidylgruppe so reagieren kann, dass auch die isomere Struktur

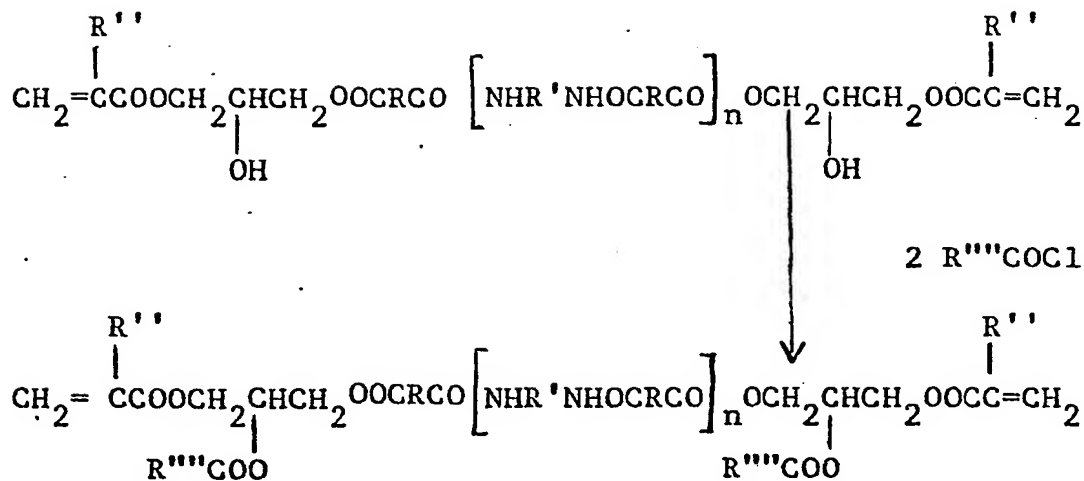


gebildet werden kann. Infolgedessen umfassen die hier wiedergegebenen Formeln derartiger Verbindungen beide isomere Strukturen.

Oligomere, in denen der Wert  $n$  größer als 1 ist, lassen sich leicht durch die gleichen Reaktionen, wie sie bereits angegeben wurden, herstellen, indem einfach das Verhältnis des Diamins u. dgl. auf den gewünschten Wert von  $n$  geändert wird und dasjenige der Dicarbonsäure auf  $n + 1$  und wobei gleichzeitig der molare Anteil der Acrylsäure Komponente bei 2 gehalten wird. Eine derartige Umsetzung wird durch die folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:



009842/1758



Entsprechende Reaktionen können auch durchgeführt werden, um telomerisierte Polyamide der Typen 1b und 1c herzustellen.

Typische Beispiele der verschiedenen  $\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2$  Diamine, die zur Synthese der telomerisierten Polyamide nach der Erfindung verwendet werden können, sind Äthylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, 2,3-Diaminobutan, 1,4-Diaminobutan, 1,4-Diamino-2-Äthylbutan, 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, 2,10-Diaminodecan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,4-bis-(Aminomethyl)-cyclohexan, 1,3-Diaminocycloheptan, 2,2-Diäthyl-propandiamin-1,3, 2,2-Dimethyl-propandiamin-1,3, 3-Methylpentandiamin-1,4, 2,2-Diäthylbutandiamin-1,3, 4,5-Diaminononan, Pentamethylen-diamin, Heptamethylendiamin, Nonamethylendiamin, Decamethylen-diamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetraamin, Propylendiamin, Dipropylendiamin, 2-Äthylhexandiamin-1,3, u.dgl. . Alkylenimine können ebenfalls benutzt werden, um die entsprechenden Derivate zu bilden, z.B. Propylenimin, Äthylenimin, 2,3-Butylenimin u. dgl. . Obwohl zwar derartige Amine wie Diäthylentriamin u. dgl. eine intermediäre Aminogruppe zwischen den endständigen Aminogruppen besitzen, können sie für die Zwecke

dieser Erfindung als äquivalent den Diaminen angesehen werden.

Typische Beispiele von verschiedenen Alkanolaminen, die gemäß der Erfindung für die Synthese der telomerisierten Polyamide benutzt werden können, sind Äthanolamine, Propanolamine, Butanolamine, Hexanolamine, Decanolamine u.dgl., wie 2-Aminoäthanol, 2-Aminopropanol-1, 3-Aminopropanol-1, 3-Aminopropanol-2, 4-Aminobutanol-1, 3-Aminobutanol-2, 4-Aminopentanol-1, 6-Aminohexanol-1, 7-Aminooctanol-2, 9-Aminodecanol-2, 10-Aminodecanol-1, u.dgl..

Typische Glykole, die zur Herstellung der gemischten Polyamid-ester verwendet werden können, sind Äthylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, 2,3-Dihydroxy-butan, Hexamethylenglykol, 2,2-Diäthyl-propar-diol-1,3, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Dipropylenglykol, 2-Äthylhexandiol-1,3, u. dgl. .

Typische Beispiele von verschiedenen  $\text{HOOC-R-COOH}$  Säuren, die verwendet werden können, um die telomerisierten Polyamide nach dieser Erfindung herzustellen sind:

Oxal-, Malon-, Bernstein-, Adipin-, Glutar-, Sebazin-, 2-Methylbernstein-, Pimelin-, 2,3-Dimethylbernstein-, Suberin-, Hexylbernstein-, 1,2-Hexahydrophthal-, 1,3-Hexahydrophthal-, 1,4-Hexahydrophthal-, Azelain-, 1,1-Cyclobutandicarbon-, trans-1,4-Cyclohexandicarbon-, 3,3-Diäthylglutar-, 3,3-Dimethylglutar-, 2,2-Dimethylbernstein-, 2-Keto-glutar-, Diglykollsäure bzw. -säuren u. dgl. .

Aminosäuren, die zur Herstellung der telomerisierten Polyamide geeignet sind, schließen die folgenden gesättigten aliphatischen

Aminosäuren ein:

5-Aminovaleriansäure, 6-Aminocapronsäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminocaprylsäure, 10-Aminodecansäure u. dgl..

Wenn die Verbindungen nach der Erfindung durch die Umsetzung einer Acryl- oder Methacrylsäure mit der Carbonsäure, die Aminogruppen enthält, gebildet werden soll, sollte darauf geachtet werden, dass Nebenreaktionen der Amine mit der Doppelbindung der Acrylsäure vermieden werden.

Dieses kann in verschiedener Weise geschehen, z. B. durch vorherige Bildung des zentralen Teiles des Polymeren mit einer Hydroxygruppe an jedem Ende des erhaltenen zentralen Teiles. Dieser kann dann mit Acrylsäure oder Methacrylsäure umgesetzt werden, um die Herstellung des telomerisierten Polyamidesters zu vervollständigen. In derartigen Fällen kann die Anfangsreaktion zwischen einem Diamin und einer Dicarbonsäure erfolgen, wobei ein ausreichender Überschuß der Säure verwendet wird, so dass die Endgruppen freie Säuregruppen sind. Dann kann entweder ein Glykol oder ein Alkanolamin zugegeben werden, um mit diesen endständigen Säuregruppen zu reagieren, wobei eine freie Hydroxylgruppe an jedem Ende des Polymermoleküls für die anschließende Reaktion mit Acryl- oder Methacrylsäure verbleibt.

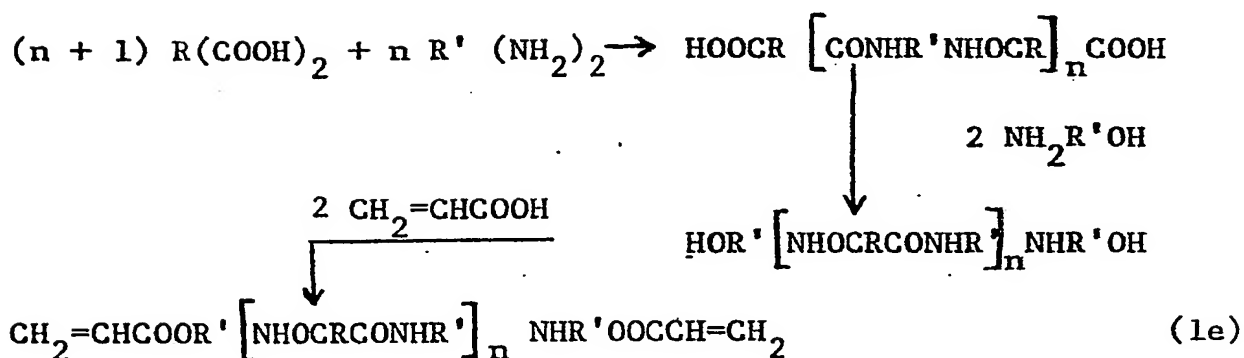
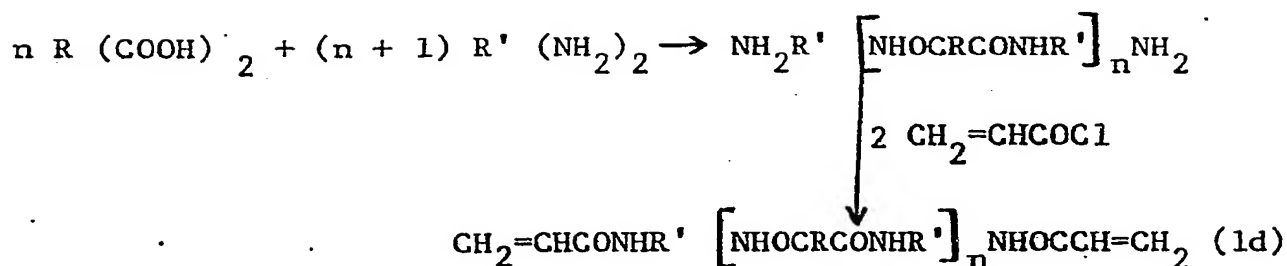
Bei den Polyamiden von dem Typ der Aminosäuren kann eine Endreaktion mit einer Hydroxysäure durchgeführt werden, um eine Hydroxylgruppe an diesem Ende statt einer Aminogruppe zu platzieren und dann kann ein Glykol mit dem Säurerest an dem anderen Ende des Moleküls umgesetzt werden, um dort auch eine Hydroxylgruppe zu platzieren. In dieser Weise können Hydroxyl-

gruppen an beiden Enden des Moleküls angeordnet werden, die für die Umsetzung mit der Acrylsäure dann zur Verfügung stehen.

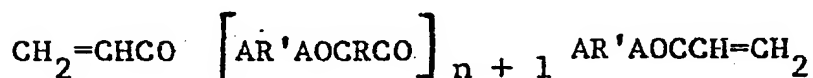
In anderen Fällen, besonders dann, wenn es wünschenswert ist, nur Amidbindungen in dem Polymeren zu haben, kann der zentrale Anteil ausschließlich durch die Reaktion eines Diamins mit einer Dicarbonsäure aufgebaut werden, wobei endständige Aminogruppen auftreten. Die Umsetzung kann dann zu Ende geführt werden, indem man Acryl- oder Methacrylhalogenide für die Bildung des Acrylamides verwendet. Da das Acrylhalogenid eine so große Affinität zu der Aminogruppe besitzt, werden dadurch nahezu augenblicklich die vorhandenen Aminogruppen für jede Reaktion mit der Doppelbindung der Acrylverbindungen eliminiert.

Wenn ein derartiges Halogenid verwendet wird, ist es im allgemeinen wünschenswert, einen Akzeptor für den Halogenwasserstoff zu verwenden, wie z. B. ein tertiäres Amin. Anstelle des Acrylhalogenides läßt sich ein beträchtlicher Überschuß gegenüber der stöchiometrischen Menge von Acrylsäureanhydrid oder Methacrylsäureanhydrid benutzen, so dass die Amidbildung nahezu augenblicklich verläuft und die als Nebenprodukt gebildete Acrylsäure im Überschuß des Acrylsäureanhydrids verdünnt wird.

Typische Synthesen der telomerisierten Polyamide oder Polyamidester nach dieser Erfindung werden durch die folgenden Gleichungen erläutert:

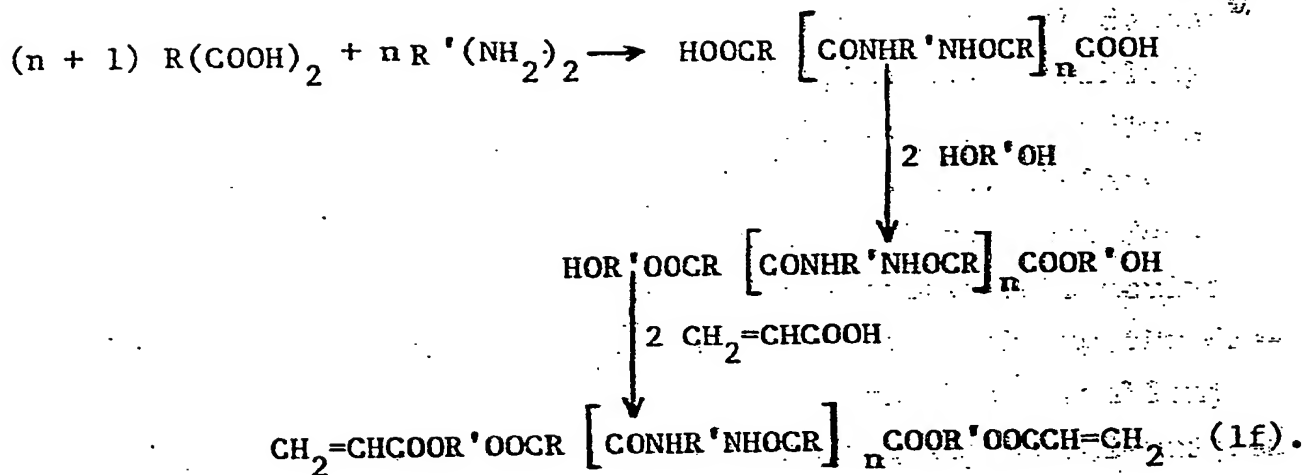


Wenn A so verwendet wird, dass es -O- oder -NH- bedeuten kann, kann die Formel dieser Verbindung auch wie folgt geschrieben werden:



Obwohl die Zahl der sich wiederholenden Einheiten in diesen Formeln als  $n + 1$  angegeben ist, kann die Zahl der sich wiederholenden Einheiten auch mit  $n$  angegeben werden.

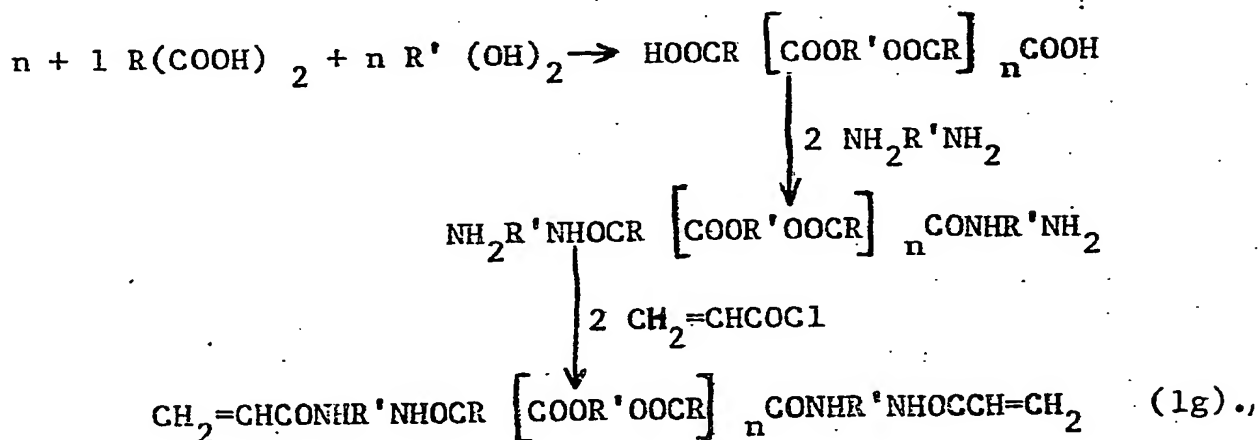
Eine weitere Synthese verläuft wie folgt:



Dieses Produkt kann auch wie folgt dargestellt werden:



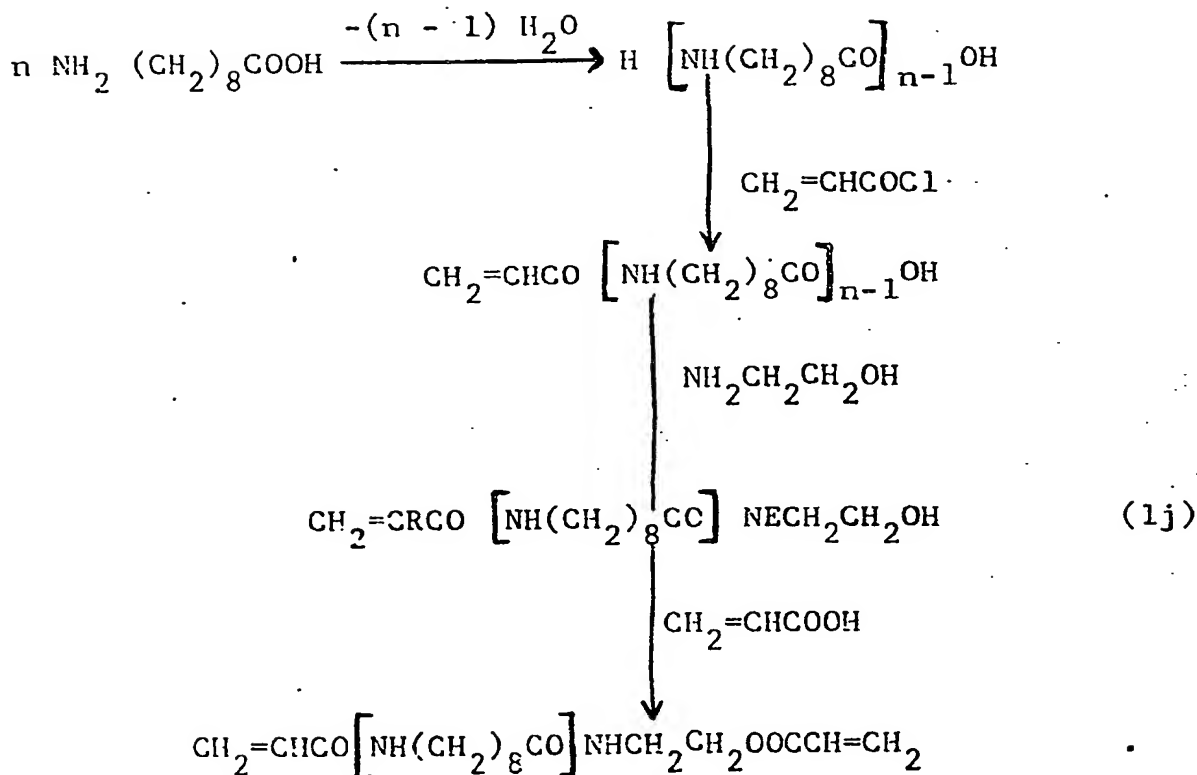
Eine weitere Synthese verläuft wie folgt:



Dieses Produkt kann auch wie folgt dargestellt werden:



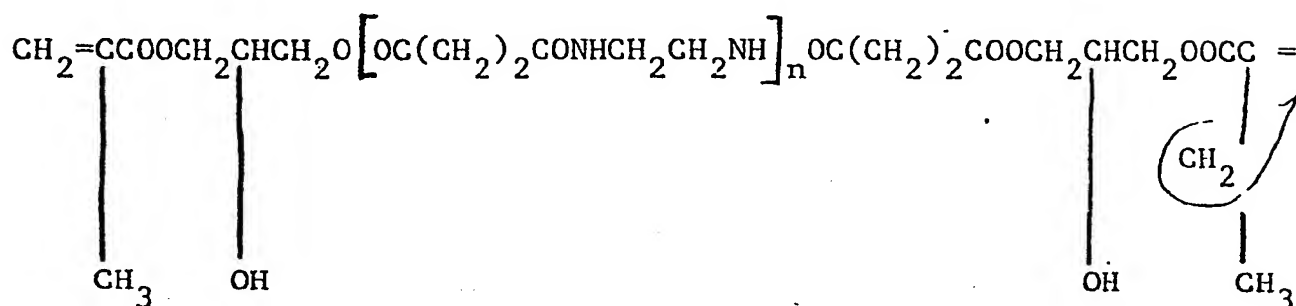




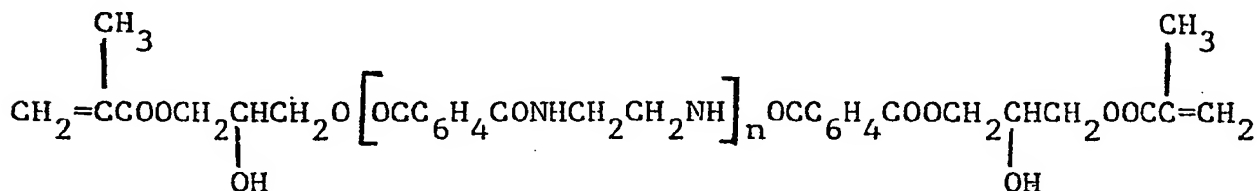
Es ist wichtig, zu beachten, dass die verschiedenen Klassen der telomerisierten Polyamide bei der Durchführung dieser Erfindung nur aliphatische Kohlenwasserstoffstrukturen in den Segmenten enthalten, die sich von den Polycarbonsäuren und den Diaminen, Glykolen und Aminoalkoholen ableiten. Wegen dieses aliphatischen Charakters, sind diese telomerisierten Polyamide sehr empfindlich gegenüber ionisierender Strahlung. Es ist tatsächlich so, dass jeder Ersatz einer aliphatischen Polycarbonsäure durch eine aromatische Polycarbonsäure oder der Ersatz eines aliphatischen Diamines und dgl. durch ein aromatisches Diamin u. dgl. die Empfindlichkeit gegenüber ionisierender Strahlung herabsetzt bis zu einem Punkt, bei der es nicht mehr wirtschaftlich vernünftig ist, derartige

Produkte durch eine ionisierende Bestrahlung umzuwandeln.

Zum Beispiel werden die mit Methacrylsäure-glyceryl-Resten telomerisierten Polyäthylenbernsteinsäureamide der Formel



bei etwa 2 Megarad vernetzt, wogegen die entsprechenden Phthal-säurederivate der Formel



und die entsprechenden Xylylsäurederivate jeweils 12 und 14 Megarad erfordern, um unlöslich und unschmelzbar zu werden.

Dieser Unterschied ist besonders deshalb überraschend, da diese drei telomerisierten Polyamide alle mit radikalbildenden Initiatoren, wie 1 % Benzoylperoxid in etwa 90 bis 95 Sekunden bei etwa 100° C. aushärten und mit Redoxsystemen aus Kobaltacetat und tert. Butylhydroperoxid in drei bis dreieinhalb Stunden bei Raumtemperatur aushärten. Der Unterschied beruht anscheinend darauf, dass die aromatischen Ringverbindungen, wie Phenyl-, Naphthylverbindungen u. dgl. als Energieumwandler bei der Bestrahlung wirken.

Der Ausdruck "Strahlung", wie er hier verwendet wird, bedeutet Strahlung von hoher Energie oder sehr energiereiche Strahlung und/oder die sekundären Energien, die sich aus der Umwandlung dieser Elektronen- oder anderen Teilchen- bzw. Korpuskular-energie in Neutronen- oder Gammastrahlung ergeben, wobei derartige Energien mindestens etwa 100 000 Elektronen-Volt äquivalent sind. Es sind zwar verschiedene Typen der Strahlung für diese Erfindung geeignet, wie Röntgen-, Gamma- und Beta-Strahlen; es hat sich jedoch gezeigt, dass die Strahlung mit beschleunigten Elektronen von hoher Energie am einfachsten anzuwenden und am wirtschaftlichsten ist, um sehr befriedigende Ergebnisse zu erhalten. Unabhängig von dem Typ der Strahlung und dem Typ der verwendeten Ausrüstung für die Erzeugung oder Anwendung der Strahlung, kommt für die Erfindung jede Strahlung in Betracht, solange die ionisierende Strahlung etwa 100 000 Elektronen-Volt äquivalent ist.

obere

Es gibt zwar keine Grenze für die Elektronen-Energie, die mit Vorteil angewendet werden kann; um jedoch die gewünschten Effekte bei der Durchführung der Erfindung zu erhalten, ist es nicht notwendig, über eine obere Grenze von etwa 20 000 000 Elektronen-Volt zu gehen. Im allgemeinen ist es so, daß je höher die verwendete Elektronen-Energie ist, desto größer ist die Durchdringungstiefe in eine massive Struktur des zu behandelnden Materials und desto kürzer ist die erforderliche Bestrahlungszeit, um das gewünschte Ergebnis zu erreichen. Für andere Strahlungsarten, wie Gamma- und Röntgenstrahlung, ist es vorteilhaft, Energiesysteme zu verwenden, die dem vorhin genannten Bereich von Elektronen-Volt äquivalent sind.

Der verwendete Ausdruck "Strahlung" schließt ein, was bei dem bekannten Stand der Technik als "ionisierende Strahlung" bezeichnet worden ist, und was als eine Strahlung definiert worden ist, die eine Energie besitzt, die mindestens ausreichend ist, um Ionen zu erzeugen oder chemische Bindungen aufzubrechen. Infolgedessen schließt eine derartige Strahlung sowohl Strahlungen wie die "ionisierende Teilchen- bzw. Korpuskularstrahlung" als auch die als "ionisierende elektromagnetische Strahlung" bekannte Strahlung ein.

Der Ausdruck "ionisierende Teilchen- bzw. Korpuskularstrahlung" ist dazu verwendet worden, um die Emission von Elektronen oder hochbeschleunigten Kernteilchen, wie Protonen, Neutronen, Alpha-Teilchen, Deuteronen, Beta-Teilchen, oder deren Analogen zu bezeichnen, wobei diese Teilchen so ausgerichtet sind, dass das Teilchen in die zu bestrahlende Masse eindringt. Geladene Teilchen können mit Hilfe von Spannungsgradienten beschleunigt werden durch derartige Vorrichtungen oder Beschleuniger wie Resonanzkammern, Van de Graaff Generatoren, Betatrone, Synchrotrone, Cyclotrone etc. . Eine Neutronen-Strahlung kann durch Bombardieren eines bestimmten Leichtmetalls, wie Beryllium, mit positiven Teilchen von hoher Energie erzeugt werden. Korpuskularstrahlungen lassen sich auch durch Verwendung eines Atomreaktors, von radioaktiven Isotopen oder anderen natürlichen oder synthetischen radioaktiven Materialien erhalten.

Eine "ionisierende elektromagnetische Strahlung" wird erzeugt, wenn eine metallische Antikathode, wie Wolfram, mit Elektronen

von geeigneter Energie bombardiert wird. Eine derartige Energie wird den Elektronen durch Spannungsbeschleuniger von über 0,1 Millionen-Elektronen-Volt (MEV) erteilt. Ausser diesen Arten von Strahlungen, die gewöhnlich als Röntgenstrahlung bezeichnet werden, kann eine ionisierende elektromagnetische Strahlung, die für die Durchführung der Erfindung geeignet ist, mit Hilfe von Kernreaktoren oder durch Verwendung von natürlichen oder synthetischen radioaktiven Materialien, z. B. von Kobalt 60, erzeugt werden.

Es sind verschiedene Typen von linearen Elektronenbeschleunigern von hoher Energie im Handel erhältlich, z. B. der ARCO-Typbeschleuniger mit fortschreitender Welle, Model Mark I, der bei 3 bis 10 Million-Elektronen-Volt arbeitet und von der High Voltage Engineering Corporation, Burlington, Massachusetts, USA geliefert wird, oder andere Typen von Beschleunigern, wie sie in der USA Patentschrift 2.763,609 und in der britischen Patentschrift 762,952 beschrieben sind. Alle diese Beschleuniger sind für die Durchführung der Erfindung gut geeignet.

In den folgenden Beispielen wird die Bestrahlungsdosierung in Megarad angegeben, wobei eine derartige Einheit 1 000 000 Rad entspricht. Ein "Rad" wird definiert als die absorbierte Dosis und entspricht 100 Erg pro Gramm.

Man hat bereits zahlreiche Monomere und auch Polymere der ionisierenden Strahlung unterworfen, um sie in verbesserte oder modifizierte Produkte umzuwandeln. Die Bestrahlungsver-

fahren waren jedoch in erster Linie von wissenschaftlichem Interesse und man hat in der Industrie nur sehr wenig Gebrauch von derartigen Bestrahlungen von Polymeren gemacht. Dieses ist in erster Linie wegen der Kosten der ionisierenden Bestrahlung für das zu behandelnde System auf wirtschaftliche Faktoren zurückzuführen. So besteht zum Beispiel das wohlbekannte und billige Polyester-System aus etwa gleichen Gewichtsteilen von monomerem Styrol und ungesättigtem Alkydharz auf Basis von Malein- oder Fumarsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Äthylenglykol oder Diäthylenglykol. Dieses System kann wirtschaftlicher durch Initiatoren, die freie Radikale bilden, polymerisiert werden, als durch eine ionisierende Strahlung, bei der etwa 25 bis 40 Megarad in Abhängigkeit von der Formulierung erforderlich sind.

Derartige Systeme können etwas verbessert werden durch Ausschluß des Phthalsäureanhydrides bei der Herstellung des Polyesters und durch Ersatz des Styrols durch die teuren Acrylverbindungen. Aber auch in solchen Systemen sind die wirtschaftlichen Faktoren ungünstig und zwar nicht nur wegen der wesentlich höheren Kosten der Mischung sondern auch wegen der höheren Flüchtigkeit der verwendeten monomeren Acryl- oder Methacrylverbindungen. Auch in derartigen Fällen ist die erforderliche Bestrahlungsdosis in der Größenordnung von 18 bis 20 Megarad und die Systeme werden durch Sauerstoff stark inhibiert. Die Zugabe von derartigen Substanzen wie Azeton oder Methyl-Äthyl-Keton kann die erforderliche Dosis auf 12 bis 14 Megarad reduzieren. Aber auch dann besitzen die Produkte den unerwünschten Geruch von nicht-polymeri-

siertem Acrylmonomeren.

Im Gegensatz dazu kann man bei Verwendung der mit Acrylglycerylresten telomerisierten Polyamide nach dieser Erfindung vernetzte, unlösliche und unschmelzbare Polymere in einfacher Weise herstellen, indem man die Polyamide einer ionisierenden Strahlung in Dosierungen von weniger als 10 Megarad aussetzt und in manchen Fällen Dosierungen von 0,5 Megarad oder weniger, wobei aber im allgemeinen und bevorzugt mindestens etwa eine Strahlung von 1 Megarad benutzt wird. Strahlungsdosierungen in diesem Bereich sind aber wirtschaftlich gut anwendbar.

Ausserdem sind die Acrylkomponenten in diesen telomerisierten Polyamiden in den endständigen Gruppen der Polyamidkette angeordnet, wo sie wirksamer vernetzend wirken können. Noch wichtiger ist, dass die Acrylkomponente nur einen kleinen Anteil der Zubereitung ausmacht; dieser wirtschaftliche Vorteil ist besonders ausgeprägt, wenn der Wert von  $n$  in diesen telomerisierten Polyamiden mindestens 2 beträgt. Da das Molekulargewicht der telomerisierten Polyamide viel höher ist als dasjenige der entsprechenden einfachen Monomeren wie Methylmethacrylamid oder Äthylacrylamid, kann diese Verbindung gleichzeitig sowohl als Monomeres als auch als Polymeres wirken.

Noch überraschender ist der Umstand, dass die Fähigkeit, bei wirtschaftlichen Strahlungsdosierungen zu vernetzen, auch dann erhalten bleibt, wenn diese telomerisierten Polyamide mit anderen Polyamid-Kunststoffen wie Polyamiden auf Basis von Dicarbonsäure und Diaminen, Polycaprolaktam, Polyacrylamid u.dgl.

009842/1758

BAD ORIGINAL

gemischt wird. Diese Mischungen können außer den Polyamidkunststoffen auch noch andere Polymere enthalten, vorausgesetzt, dass der Polyamidkunststoff und die anderen Polymere von nicht-aromatischem Typ sind, das heißt, dass sie frei von aromatischen Ringen sind, die als Energieumwandler wirken und die Vernetzungsreaktion verzögern. Einer der Vorzüge dieser Diacrylglyceryl-polyamide ist ihre Verträglichkeit mit verschiedenen Arten von Kunststoffen, insbesondere mit Kunststoffen vom Polyamidtyp.

Einige wenige erläuternde Beispiele von geeigneten Polymeren, die in den telomerisierten Polyamiden nach der Erfindung gelöst oder mit ihnen gemischt werden können gemeinsam mit Polyamidkunststoffen und anderen Kunststoffarten vom nicht-aromatischen Typ von Polymeren, sind Polyvinylacetamid, Polyacrylamid, Polymethylacrylamid, Polyhexamethylenadipamid, Polyäthylenadipamid, Polyäthylenazelaamid, Polyäthylediacrylamid, Polyvinylacetat, Polyäthylacrylat, Polymethylmethacrylat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Äthylcellulose, Polyäthylenadipat, Polyäthylenazeleat, Polydecamethylensuccinat, Polydecamethylensebazat u. dgl.. Die telomerisierten Polyamide sind auch mit Polyvinylchlorid verträglich, insbesondere nach Anwendung von mäßiger Wärme.

Die telomerisierten Polyamide nach dieser Erfindung sind besonders als Überzugsmassen für alle Typen von Substraten geeignet, einschließlich Zellulose in ihren verschiedenen Formen, wie Papier, Holz, Papierplatten, Holzplatten, Holzschliff, regenerierte Zellulose in Form von Filmen oder Fasern, Schicht-



Körper von verschiedenem Typ einschließlich derjenigen, die aus faserförmigen Füllstoffen hergestellt werden, die mit Harnstoff-, Melamin-, Epoxidharzen und Polyamid-Kunststoffen hergestellt werden, Gipsplatten, Zement in seinen verschiedenen Formen, wie als Tafeln, Blöcke u. dgl. . Sie können auch als Imprägniermittel für poröse Körper, z. B. aus den hier genannten Stoffen verwendet werden, aber auch für synthetische und natürliche Schwämme und dgl. . Sie finden besondere Verwendung als Bindemittel und Klebstoffe für feste, poröse und schaumförmige Stoffe. Sie können allein oder auch in Mischung untereinander oder mit anderen mischpolymerisierbaren Monomeren, ungesättigten oder gesättigten Polymeren, in Abwesenheit oder Anwesenheit von Farbstoffen, Pigmenten, Weichmachern u. dgl. verwendet werden. Für Massen, die für Überzüge, Imprägnierungen oder Klebstoffe dienen und wo die Gegenwart von kleinen Mengen von Lösungsmitteln in der ausgehärteten Masse nicht zu beanstanden ist, können sie mit flüchtigen oder nicht flüchtigen Lösungsmitteln von nicht-aromatischer Natur, die für diese Anwendung am besten geeignet sind, gemischt werden. Die Produkte, die durch die Bestrahlung der telomerisierten Polyamide dieser Erfindung entstehen, können in ihren Eigenschaften von weichen flexiblen Körpern bis zu harten und steifen Massen schwanken.

Die telomerisierten strahlungsempfindlichen Polyamide nach der Erfindung sind besonders für die Herstellung von Mischpolymeren mit Polyamid-Alkydharzen, wie Nylon-Typen der verschiedenen

BAD ORIGINAL

009842/1758

Arten, wie Polycaprolamid, Polyacrylamid u. dgl. geeignet. Bei der Durchführung dieser Ausführungsform der Erfindung wird zuerst ein Amidierungsprodukt eines Polyamins und einer Polycarbonsäure hergestellt gemäß den wohl bekannten Verfahren für die Herstellung von Polyamiden.

Jedes aliphatische Diamin, das zumindestens zwei amidierbare aliphatische Aminogruppen enthält oder Mischungen von derartigen Aminen kann für die Herstellung der Polyamidkunststoffe verwendet werden. Beispiele von geeigneten Diaminen sind Äthylendiamin, Di-, Tri- und Tetra-Äthylendiamin, 1,4-Diaminobuten-2, bis(Aminomethyl)-cyclohexan, Diaminocyclohexan u. dgl. . Jede nicht-aromatische Polycarbonsäure oder Mischungen von derartigen Säuren können mit dem Diamin u. dgl. umgesetzt werden, um den Polyamidkunststoff herzustellen. Beispiele von derartigen Polycarbonsäuren sind: Bernstein-, Adipin-, Glutar-, Pimelin-, Sebazin-, Azelain-, Suberin-, Tricarballlysäure u. dgl. . Anhydride von diesen Säuren können, soweit sie vorkommen, auch verwendet werden. Der Ausdruck "Polycarbonsäure" wie er hier im allgemeinen verwendet wird, schließt die Anhydride der Säuren ein.

Aminosäuren, die zur Herstellung der Polyamide für die Durchführung der Erfindung benutzt werden können, schließen gesättigte aliphatische Aminosäuren wie 5-Amino-valeriansäure 6-Aminocapronsäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Amino-octansäure, 10-Aminodecansäure u. dgl. ein.

BAD ORIGINAL

Die telomerisierten strahlungsempfindlichen Polyamide nach dieser Erfindung sind für die Herstellung von Mischpolymeren mit ungesättigten Alkydharzen geeignet. Bei der Ausführung dieser Durchführungsform der Erfindung wird zuerst ein Veresterungsprodukt eines mehrwertigen Alkohols und einer alpha, beta ungesättigten Polycarbonsäure in Übereinstimmung mit dem wohlbekannten Verfahren zur Herstellung von Alkydharzen erzeugt.

Jeder aliphatische mehrwertige Alkohol, der mindestens zwei veresterbare aliphatische Hydroxylgruppen enthält oder Mischungen von derartigen Alkoholen kann zur Herstellung der ungesättigten Alkydharze verwendet werden. Beispiele von derartigen mehrwertigen Alkoholen sind Äthylenglykol, Di-, Tri-, und Tetraäthylenglykol, Thiodiglykol, Glycerin, Pentaerythrit, 1,4-Dihydroxy-buten-2, Dimethylolcyclohexan, Dihydroxycyclohexan u. dgl. . Jede nicht-aromatische alpha-ungesättigte, alpha, beta-Polycarbonsäure oder Mischungen von derartigen Säuren können mit dem mehrwertigen Alkohol oder Alkoholen für die Herstellung der ungesättigten Alkydharze umgesetzt werden. Beispiele von derartigen Polycarbonsäuren sind Malein-, Fumar-, Citrakon-, Mesakon-, Acetylen-dicarbon; Akonit-, Cyclohexendicarbonsäure u. dgl., Itakonsäure und ihre Homologen wie z. B. alpha-Methylitakonsäure, alpha, alpha-Dimethylitakonsäure u. dgl. . Man kann auch die Anhydride dieser Polycarbonsäuren verwenden.

In manchen Fällen kann man anstelle der nicht-modifizierten ungesättigten Alkydharze auch ein ungesättigtes Alkydharz

benützen, das innerlich modifiziert worden ist durch Ersetzen eines Teiles, z. B. bis zu etwa 75 Mol %, der ungesättigten Polycarbonsäure durch gesättigte aliphatische Polycarbonsäuren, wie Bernstein-, Adipin-, Glutar-, Pimelin-, Sebazin-, Azelain-, Suberin-, Tricarballylsäure u. dgl. .

Die Veresterungsprodukte der mehrwertigen Alkohole mit äthylenischen Polycarbonsäuren oder mit aliphatischen Polycarbonsäuren, können weiter durch Einführung einer Verbindung oder von Verbindungen, die nur eine veresterbare Gruppe besitzen, modifiziert werden, insbesondere durch einen gesättigten oder ungesättigten normalen oder isomeren einwertigen Alkohol oder Mischungen davon und/oder eine gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäure oder Mischungen davon oder durch Hydroxysäuren.

- i Beispiele von nicht aromatischen einwertigen Alkoholen, die als Modifizierungsmittel bei der Herstellung der Alkydharze verwendet werden können, sind Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Cetyl-, Octadecyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, alkohol u. dgl. . Die Anwendung von Methyl- und Äthylalkohol ist zwar nicht ausgeschlossen, aber im allgemeinen sind diese Alkohole weniger geeignet wegen ihrer niedrigen Siedepunkte. Als einbasische Säuren können z. B. die unsubstituierten gesättigten und ungesättigten normalen oder isomeren Monocarbonsäuren verwendet werden, die nur eine veresterbare Gruppe enthalten, wie Essig-, Propion-, Butter- bis einschließlich Stearinsäure, Hexahydrobenzoesäure, Hexahydro-

drotoluol-, Acryl-, Methacryl-, Brenzschleimsäure u. dgl. . .

Die Verbindungen mit nur einer veresterbaren Gruppe können der Veresterung vor, während oder nach der Veresterung des mehrwertigen Alkohols mit der Polycarbonsäure unter Bedingungen, die die Umesterung der Verbindungen mit nur einer veresterbaren Gruppe mit den unvollständig veresterten Produkten aus mehrwertigem Alkohol und Polycarbonsäure begünstigen, zugeführt werden. Das heißt, dass die Verbindung mit nur einer veresterbaren Gruppe in die Reaktionsmasse eingeführt wird, bevor alle Säuregruppen der mehrwertigen Säure oder alle Alkoholgruppen des mehrwertigen Alkohols verestert worden sind.

Der Ausdruck "ungesättigtes nicht-aromatisches Alkydharz", wie er bei dieser Erfindung verwendet wird, schließt sowohl die nicht modifizierten Veresterungsprodukte von nicht-aromatischen mehrwertigen Alkoholen mit nicht-aromatischen alpha-ungesättigten, alpha, beta-Polycarbonsäuren und Veresterungsprodukte ein, deren Komponenten modifiziert worden sind, z. B. in der vorstehend beschriebenen Weise. Als alternativen Ausdruck kann man hierfür "ungesättigtes aliphatisches Alkydharz" (einschließlich der cycloaliphatischen Typen) verwenden.

Um die Mischpolymerisation der ungesättigten Alkydharze mit den telomerisierten Polyestern dieser Erfindung zu erreichen, wird eine Lösung oder Mischung des ungesättigten Alkydharzes in beziehungsweise mit dem telomerisierten Polyester zuerst vorgenommen. Die Mischpolymerisation der Komponenten dieser

Mischung läßt sich schnell und in vorteilhafter Weise durch eine ionisierende Bestrahlung, wie durch eine Kernstrahlung aus einem Atomreaktor oder mit Cobalt 60 oder mit Hilfe von Elektronen von hoher Energie aus einem linearen Elektronenbeschleuniger erreichen.

Typische Beispiele von ungesättigten Alkydharzen sind:

Alkydharz A - Äthylenglykolitakonat

	<u>Gewichtsteile</u>
Äthylenglykol	23
Itakonsäure	52

Die Komponenten werden gemischt und langsam im Laufe einer Stunde von Raumtemperatur auf 190° C. erwärmt, wobei eine inerte Stickstoffatmosphäre aufrecht erhalten wird. Dann werden die Ausgangsstoffe und der Stickstoff bei dieser Temperatur 3 bis 5 Stunden gehalten.

Alkydharz B - Äthylenglykolmaleinat

	<u>Gewichtsteile</u>
Äthylenglykol	31
Maleinanhydrid	32

Die Komponenten werden gemischt und wie bei der Herstellung des Alkydharzes A auf 180° C. erwärmt und bei dieser Temperatur für 4 bis 6 Stunden gehalten.

Alkydharz C - mit Essigsäure modifiziertes Diäthylenglykolmaleinat

---

	<u>Gewichtsteile</u>
Diäthylenglykol	106
Maleinanhydrid	88
Essigsäureanhydrid	10

Die Ausgangsstoffe werden gemischt und unter Rückflußkühlung eine Stunde in einer inerten Stickstoffatmosphäre zum Sieden erwärmt. Dann wird die Reaktionsmischung auf 190° C. gebracht und diese Temperatur für 4 bis 6 Stunden aufrecht erhalten.

Es ist selbstverständlich, dass die Erfindung nicht auf die Verwendung der spezifischen ungesättigten Alkydharze, die vorhin erwähnt wurden, beschränkt ist, sondern dass eine weite Modifizierung der Natur des Mischpolymeren möglich ist, indem andere ungesättigte aliphatische Alkydharze oder Mischungen derartiger Harze verwendet werden. Als erläuternde Beispiele von anderen ungesättigten Alkydharzen wird nachstehend eine Liste von Veresterungsprodukten gegeben, die verwendet werden können und die als Alkydharze D bis I bezeichnet werden. Das aromatische Alkydharz J ist nur für Vergleichszwecke aufgenommen worden.

Alkydharz	Komponenten (Teile)
D	(Diäthylenglykol (160) (Maleinsäureanhydrid (147)
E	(Diäthylenglykol (106) (Itakonsäure (130)
F	(Glycerin (18.4) (Itakonsäure (39.0)
G	(Äthylenglykol (6.0) (Maleinsäureanhydrid (19.6) (Hydroxypropylacrylat (26.0)
H	(Äthylenglykol (20) (Maleinsäureanhydrid (29.4) (Bernsteinsäure (3.3)
I	(Diäthylenglykol (30.6) (Maleinsäureanhydrid (17.6) (Itakonsäure (15.6)
J	(Diäthylenglykol (30.3) (Maleinsäureanhydrid (13.2) (Phthalsäureanhydrid (21.7)

In zahlreichen Fällen ist es möglich, nicht nur ein einziges telomerisiertes Polyamid mit einem einzigen aliphatischen Polyamidkunststoff oder einem aliphatischen ungesättigten Alkydharz nicht zu-polymerisieren sondern Mischungen zu verwenden von zwei oder mehreren telomerisierten Polyamiden mit einem einzigen Polyamidkunststoff oder einem einzigen ungesättigten aliphatischen Alkydharz oder ein einziges telomerisiertes Polyamid mit zwei oder mehreren aliphatischen

\* misch-



Harzen oder eine Mischung von zwei oder mehreren telomerisierten Polyamiden mit zwei oder mehreren aliphatischen Harzen. In Verbindung mit den aliphatischen Harzen können auch Comonomere verwendet werden, die mit den telomerisierten Polyamiden oder mit den aliphatischen Harzen oder mit beiden mischpolymerisierbar sind; z. B. kann ein oder mehrere telomerisierte Polyamide gemeinsam mit einem oder mehreren aliphatischen Harzen und mit Methylmethacrylat verwendet werden.

Zusätzlich oder anstelle von Methylmethacrylat können andere Comonomere oder Mischungen von Comonomeren verwendet werden, z.B. die Vinylester wie Vinylacetat und andere Vinylester von gesättigten und ungesättigten, aliphatischen, einbasischen und mehrbasischen Säuren und insbesondere die Vinylester der folgenden Säuren: Propion-, Isobuter-, Valerian-, Capryl-, Caprion-, Öl-, Stearin-, Acryl-, Methacryl-, Croton-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Suberin-, Azelain-, Malein-, Fumar-, Itakon-, Mesakon-, Hexahydrobenzoe, Zitronen-, Trimesinsäure u. dgl. . Es ist auch möglich, die entsprechenden Allyl-, Methallyl-ester u. dgl. der vorhin erwähnten Säuren zu benutzen.

Andere geeignete Comonomere sind die Acryl- und Alkacrylsäuren und ihre Derivate wie deren Ester, Amide und die entsprechenden Nitrile, z. B. Acrylsäure, Methylacrylat, Butylacrylat, Allylacrylat, Äthylenglykoldiacrylat, Äthylen-diacrylamid, Propylendiacrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Methylmethacrylat u. dgl.; die Itakonsäuremonoester und -diester, wie die Methyl-, Äthyl-, Allyl- und Dimethallyl-

ester; die Malein- und Fumarsäuremonoester, -diester und ihre Amid- und Nitrilverbindungen, wie Äthyl-allyl-maleinat, Maleyldifumaryldinitril, Dimethallylfumarat u. dgl.; die Äther wie Methallylallyläther, Vinylallyläther, Vinylmethallyläther, Allylcrotyläther, Vinylcrotyläther; Cyanursäurederivate wie Diallylcyanurat, Triallylcyanurat, Tri-vinylcyanurat oder im allgemeinen Triazinverbindungen, die mindestens eine polymerisierbare oder mischpolymerisierbare ungesättigte Gruppe direkt oder indirekt an den Triazinring gebunden enthalten. Es ist auch möglich, die partiellen, löslichen oder schmelzbaren Polymeren der hier aufgeführten Monomeren u. dgl. zu verwenden.

Die modifizierten aliphatischen Polyamidkunststoffe nach dieser Erfindung können allein oder in Gemeinschaft mit Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Trübungsmitteln, Schmiermitteln, Weichmachern, natürlichen und synthetischen Harzen oder anderen Modifizierungsmitteln verwendet werden, z. B. zum Vergießen, Verformen, zur Herstellung von Schichtkörpern, als Überzugsmassen, als Klebstoffe, Imprägnierungsmitteln und für Schutzüberzüge.

Bei der Verwendung der Produkte nach der Erfindung als Überzugs- oder Imprägniermassen und ähnlichen Anwendungen können die gemischten Monomeren oder partiell mischpolymerisierten Materialien mit oder ohne zugegebenes Lösungsmittel auf den zu behandelnden Gegenstand aufgetragen und polymerisiert werden, wobei man mit oder ohne Anwendung

von Wärme und Druck arbeiten kann, um das endgültige, unlösliche polymere Produkt "in situ" herzustellen. Diese neuen synthetischen Materialien können als Imprägniermittel für zahlreiche poröse Körper, wie Kork, Tonwaren, Filze oder andere Körper mit Zwischenräumen wie Windungen für elektrische Spulen, vernetzte Fasern, verwobene faserförmige Baumwolle oder glasartige Materialien verwendet werden. Sie können auch für die Herstellung von Überzügen auftreten und auf aufspulbaren Bändern und als Überzüge für undurchlässige Gegenstände, wie Metallen oder als Überzüge und Imprägniermittel für Papier, Holz, Textilien, Glasfasern in Form von Filzen, Geweben oder anderen Formen, Zement, Linoleum, Kunststoffplatten u. dgl. verwendet werden. Diese neuen synthetischen Materialien können auch zur Herstellung von Schichtkörpern aus faserförmigen Schichtmaterialien benutzt werden, wobei übereinander gelegte Schichten von Textilien, Papier, Glasgeweben oder -matten u. dgl., fest miteinander durch diese neuen Zubereitungen verbunden werden. Es ist auch möglich, diese neuen Mischungen, die mindestens ein telomerisiertes Polyamid nach dieser Erfindung und mindestens einen aliphatischen Polyamidkunststoff enthalten und gegebenenfalls auch noch modifiziert sein können, unter Druck zu vergießen und sie dabei zu bestrahlen.

Bei der Herstellung der Mischpolymerisationsprodukte aus dem aliphatischen Polyamidkunststoff und dem telomerisierten Polyamid kann der aliphatische Polyamidkunststoff bis zu

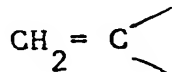
98 bis 99 Gew.% der Gesamtmasse ausmachen. In anderen Fällen kann das telomerisierte Polyamid allein oder in Mischung mit aliphatischen Comonomeren oder Modifizierungsmitteln bis zu 80 bis 99 Gew.% des Gesamtgewichtes derartiger Mischungen ausmachen.

Im allgemeinen werden die Anteile der Komponenten, die man für die besondere Formulierung verwendet, von den besonderen Eigenschaften abhängen, die für das Mischpolymere erwünscht sind. Für die meisten Anwendungen ist es bevorzugt 30 bis 90 % des ungesättigten aliphatischen Polyamidkunststoffes und 10 bis 70 % des telomerisierten Polyamides zu verwenden, da innerhalb dieses Bereiches Mischpolymere erhalten werden, die am besten für eine kommerzielle Verwendung geeignet sind.

Innerhalb dieses Bereiches haben die neuen Mischpolymeren eine weite Skala von Eigenschaften. Sie können zum Beispiel von weichen, flexiblen Körpern bis zu harten steifen Massen von unterschiedlicher Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln schwanken in Abhängigkeit von dem verwendeten besonderen telomerisierten Polyamid oder der Mischung von telomerisierten Polyamiden und dem verwendeten besonderen aliphatischen Polyamidkunststoff, dem verwendeten besonderen Mischungsverhältnis, den verwendeten Polymerisationsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Gegenwart oder Abwesenheit von Zusatzstoffen u. dgl., der Bestrahlungsdosis und dem Polymerisationsgrad.

In den Zwischenstadien der Mischpolymerisation bilden einige Produkte flüssige Zubereitungen von unterschiedlicher Viskosität und können in dieser Form verwendet werden. Für die Anwendung als Überzugs- oder Imprägniermassen, wo die Gegenwart von einer kleinen Menge von Lösungsmittel in der ausgehärteten Masse nicht beanstandet wird, kann die Ausgangsmasse mit einem flüchtigen oder einem nicht flüchtigen Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, das für diese besondere Anwendung am besten geeignet ist, gemischt oder verdünnt werden. Nach dem Auftragen der Lösung auf den besonderen Gegenstand, der überzogen oder imprägniert werden soll oder imprägniert und überzogen werden soll, wird dann die Polymerisation durchgeführt. Durch geeignete Auswahl des Ausgangsstoffes und der Bedingungen für die Mischpolymerisation können Mischpolymere erhalten werden, die unlöslich und unschmelzbar und praktisch beständig gegen den zerstörenden Einfluß von anderen chemischen Stoffen sind, z. B. gegen Säuren, Basen, Salze, Lösungsmittel, Quellmittel u. dgl. .

Wenn man die Eigenschaften der Polymeren der telomerisierten Polyamide nach dieser Erfindung modifizieren will, kann man dieses durch Mischpolymerisieren einer Mischung, die mindestens ein telomerisiertes Polyamid und mindestens eine mischpolymerisierbare Verbindung enthält, erreichen. Derartige mischpolymerisierbare Verbindungen sind Verbindungen mit einem ungesättigten äthylenischen oder acethylenischen Kohlenwasserstoffrest insbesondere Verbindungen mit einem Rest der Formel



mit einem Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Vinylidenrest u. dgl. oder mischpolymerisierbare Verbindungen die die Gruppe

$-CH = CH-$  oder  $-CH = C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  oder  $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C = C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  enthalten, z. B. Vinylidenfluorid, Vinylidencyanid, Vinylpropionat, Maleinsäureanhydrid oder die Ester und Amide der Maleinsäure, Methylmaleinsäureanhydrid, Tetrafluoräthylen u. dgl. .

Zusätzliche Beispiele für mischpolymerisierbare Monomere sind monomere oder teilweise polymerisierte Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat u. dgl.; Vinylketone, Methylvinylketone, Olefinnitrile, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Fumarnitril, beta-Cyan-äthylacrylat, Acryl- und Methacrylester, z. B., Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Octylmethacrylat, Glykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, u. dgl.; Itakonsäureester, z. B. Dimethylitakonon, Diäthylitakonon, Diallylitakonon, Olefinamide, z. B., Acrylamid, Itakonamid, Maleinsäure <sup>mono-</sup> und -di-amide, und die entsprechenden Imide u. dgl. , Vinyläther, z. B. Vinylbutyläther, Vinylisobutyläther, Vinylcyclohexyläther, Diene u. dgl., z.B., Butadien, Isopren, Dimethylbutadien, u. dgl. .

Bei der Herstellung von Mischpolymeren der telomerisierten Polyamide mit anderen polymerisierbaren Comonomeren wie Methylmethacrylat, Acrylnitril u. dgl. kann das telomerisierte Polyamid so wenig wie nur 0,1 Gew.% des Gesamten ausmachen, wogegen in anderen Fällen das telomerisierte

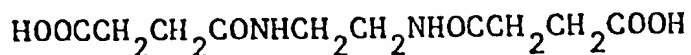
Polyamid allein so viel wie 98 bis 99 Gew.% der Gesamtmasse ausmachen kann. Wie im Fall der Mischpolymeren mit Polyamid- und Polyesterharzen hängt der Anteil der Komponenten in den besonderen Formulierungen von den besonders verwendeten Comonomeren und den gewünschten besonderen Eigenschaften des Mischpolymeren ab. Die Polymeren und Mischpolymeren lassen sich in sehr einfacher Weise durch ionisierende Bestrahlung herstellen.

In den folgenden Beispielen werden verschiedene Ausführungsformen der Erfindung erläutert. Diese Beispiele dienen aber nur zur Erläuterung der Erfindung und stellen in keiner Weise eine Beschränkung der Erfindung dar. Die Angaben für Teile und Prozente beziehen sich dabei und auch in der Beschreibung, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt wird, auf Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

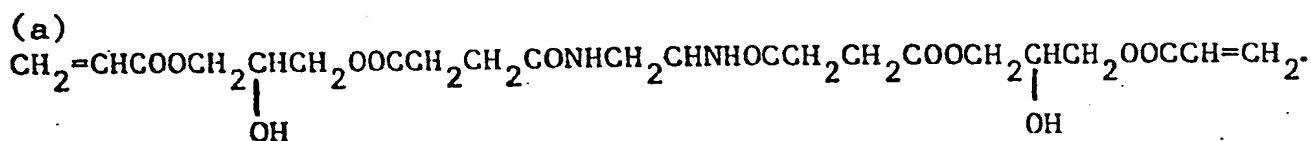
#### BEISPIEL 1

In einen geeigneten Apparat, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Einlaß für Inertgas, einem Heizmantel und einer Vorrichtung für die Temperaturkontrolle in dem Reaktor versehen ist, werden zwölf Teile Äthylendiamin und vierzig Teile Bernsteinsäureanhydrid gegeben. Der Apparat wird zuerst durch Spülen mit trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff vom Sauerstoff befreit und dann wird während der Reaktion ein langsamer Stickstoffstrom durch ihn geleitet. Die Mischung wird auf etwa 100° C. für etwa eine Stunde erwärmt, wobei sich in

quantitativer Ausbeute ein Produkt der Formel



bildet. Dann werden 51,2 Teile Glycidylacrylat und 0,25 Teile t-Butylcatechol zugegeben und die Reaktion für zwei Stunden fortgesetzt, wobei sich das telomerisierte Oligomere der folgenden Formel bildet:



Es handelt sich hier um ein hellgefärbtes, harzartiges Produkt.

- (b) Wenn eine äquivalente Menge Glycidylmethacrylat anstelle von Glycidylacrylat verwendet wird, erhält man das entsprechende Methacrylderivat.
- (c) Wenn eine äquivalente Menge Glycidylacetat anstelle von Glycidylacrylat verwendet wird, erhält man das entsprechende Acetylderivat.

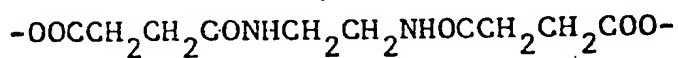
## BEISPIEL 2

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird zehnmal wiederholt, wobei jeweils anstelle von 40 Teilen Bernsteinsäureanhydrid die folgenden Verbindungen in den angegebenen Mengen verwendet werden:

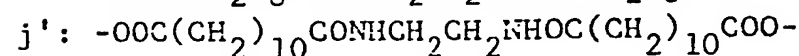
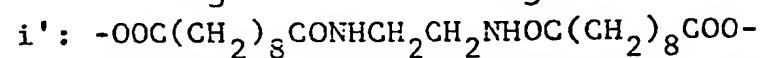
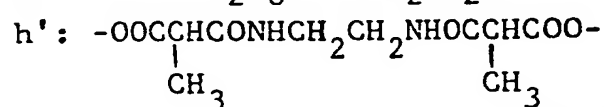
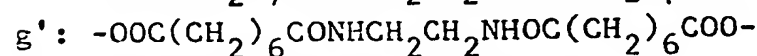
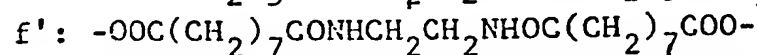
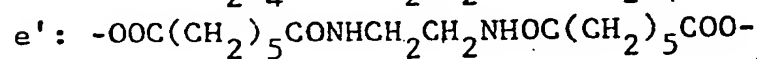
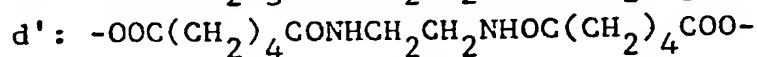
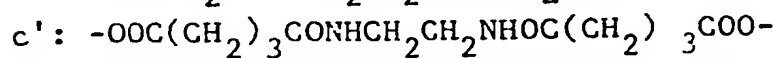
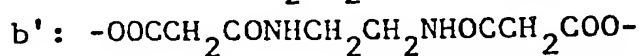
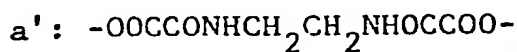


a:	36	Teile	Oxalsäure	
b:	41.6	Teile	Malonsäure	
c:	45.6	Teile	Glutarsäureanhydrid	
d:	58.4	Teile	Adipinsäure	
e:	64.0	Teile	Pimelinsäure	
f:	37.6	Teile	Azelainsäure	
g:	34.8	Teile	Suberinsäure	
h:	23.8	Teile	Methylmalonsäure	
i:	40.4	Teile	Sebazinsäure	und
j:	47.5	Teile	Decandicarbonsäure	

Man erhält die entsprechenden Produkte, in denen der zentrale Teil der Formel



des Moleküls ersetzt ist durch:



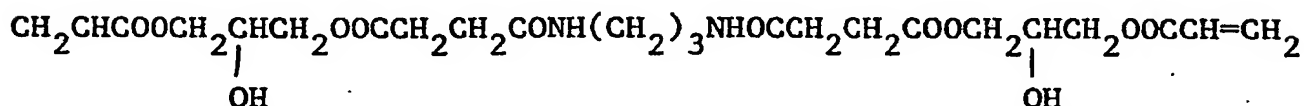
BEISPIEL 3

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird sechsmal wiederholt, wobei anstelle von zwölf Teilen Äthylendiamin die folgenden Verbindungen in den angegebenen Teilen verwendet werden:

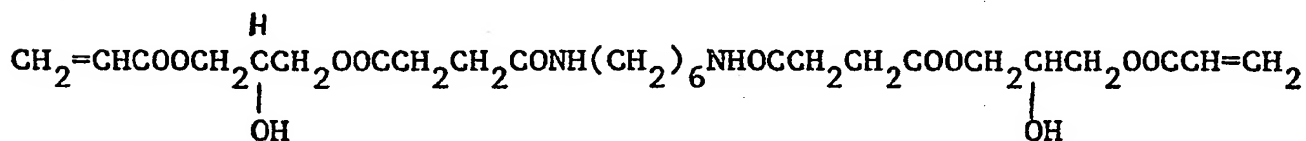
- a: 14.8 Teile Trimethylendiamin
- b: 28.8 Teile Hexamethylendiamin
- c: 34.4 Teile Octamethylendiamin
- d: 40.0 Teile 2,9-Diaminodecan
- e: 12.1 Teile Äthanolamin
- f: 17.8 Teile 4-Amino-butanol-1

Dabei erhält man jeweils die Verbindungen der folgenden Formeln:

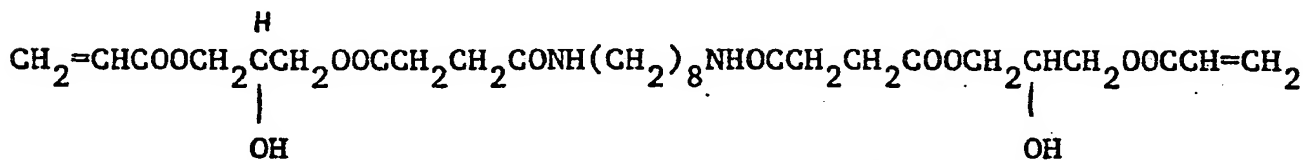
a':



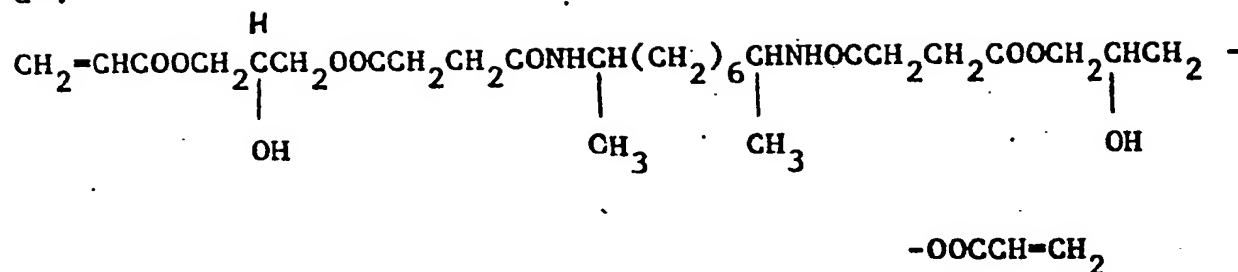
b':



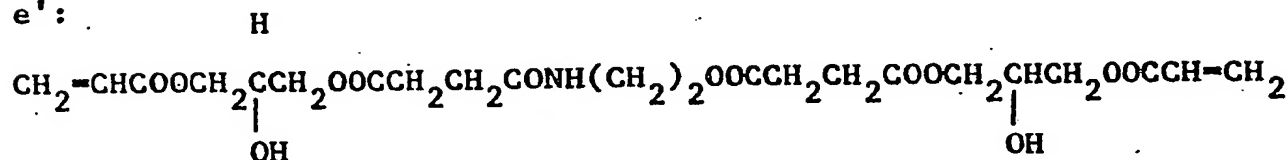
c':



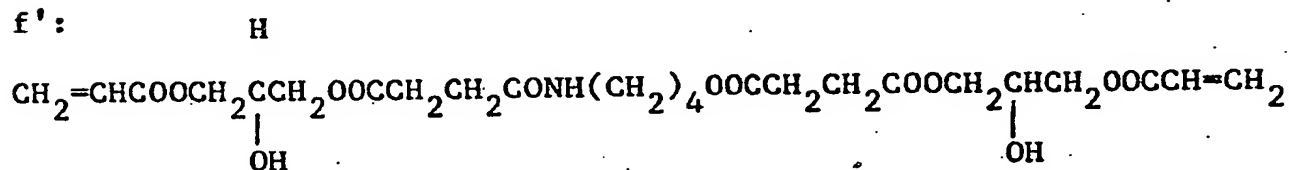
d':



e':



f':

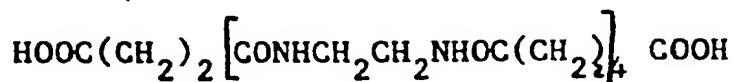


Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man äquivalente Mengen von 2,3-Diaminobutan, Decamethylendiamin, 2,2-Diäthylpropandiamin-1,3, Diäthylentriamin, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, u. dgl. verwendet.

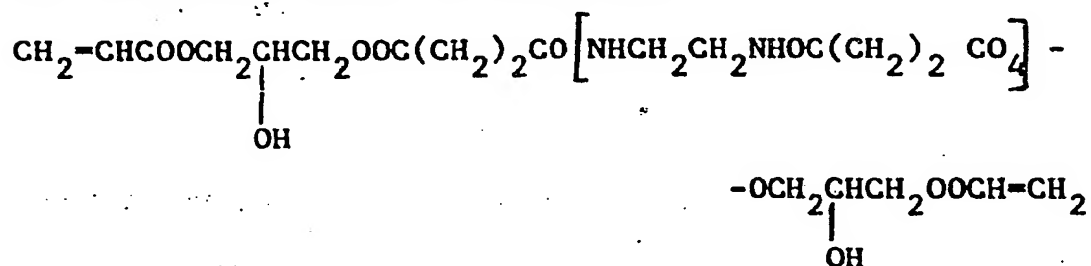
#### BEISPIEL 4

diamin

In den Reaktor von Beispiel 1 werden 24 Teile Äthylen und 50 Teile Bernsteinsäureanhydrid (oder 59 Teile Bernsteinsäure), gegeben und die Mischung bei 180° C. für 6 Stunden oder bis die Titration einer Probe mit 1-n-Natriumhydroxid anzeigt, dass sich im wesentlichen die Verbindung der Formel



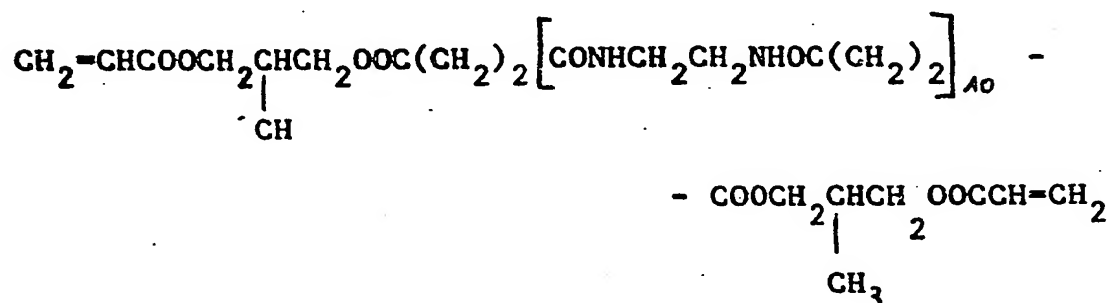
gebildet hat. Dann werden 25,6 Teile Glycidylacrylat und 0,25 Teile t-Butylcatechol zugegeben und die Reaktion noch einmal zwei Stunden fortgeführt, um das Oligomere der folgenden Formel herzustellen:



#### BEISPIEL 5

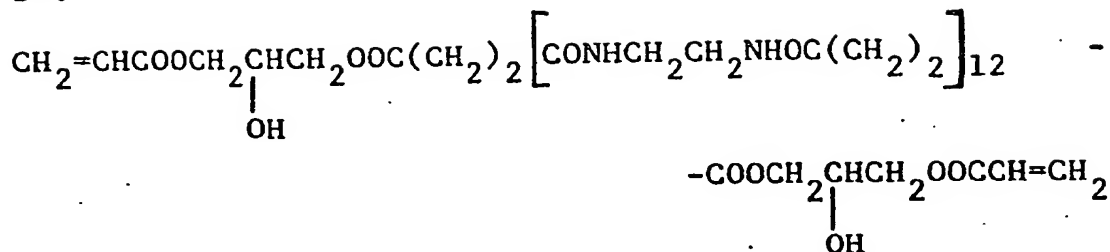
Die Arbeitsweise von Beispiel 4 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass 60 Teile Äthylendiamin und 110 Teile Bernsteinsäureanhydrid anstelle von jeweils 24 und 50 Teilen verwendet werden. Man erhält ein Produkt der Formel

a':



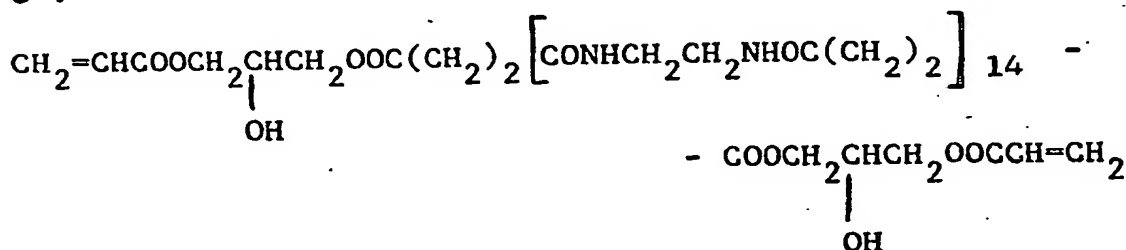
In ähnlicher Weise kann man durch Verwendung von 72 Teilen Äthylendiamin und 130 Teilen Bernsteinsäureanhydrid das Produkt der folgenden Formel erhalten:

b':



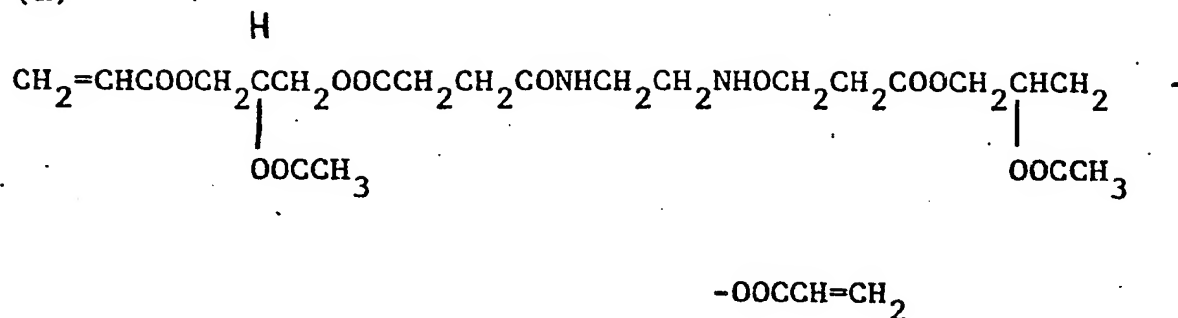
Mit 84 Teilen Äthylendiamin und 150 Teilen Bernsteinsäureanhydrid erhält man ein Produkt der Formel:

c':

BEISPIEL 6

Eine Mischung aus 516 Teilen des Produktes von Beispiel 1, 204 Teilen Essigsäureanhydrid und einem Teil Tributylamin werden in einer Stickstoffatmosphäre und unter Rückflußkühlung eine Stunde zum Sieden erwärmt. Dann wird die als Nebenprodukt gebildete Essigsäure durch Destillation unter einem verminderten Druck von 5 mm entfernt und es verbleiben in dem Reaktionsgefäß 597 Teile des folgenden Produktes:

(a)

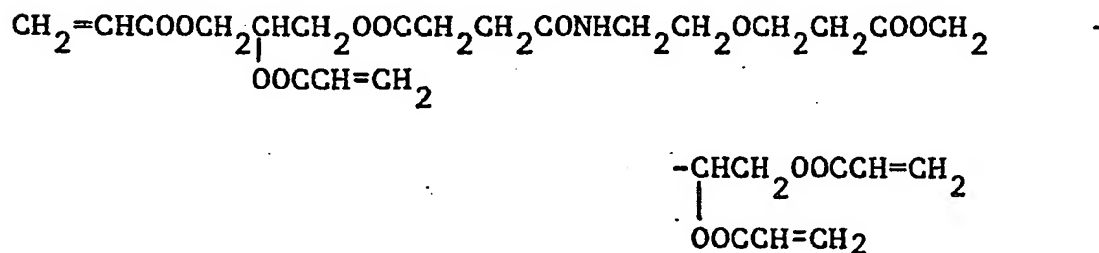


Wenn diese Arbeitsweise wiederholt wird mit äquivalenten Mengen der Produkte der Beispiele 2 bis 5, erhält man die entsprechenden Diacetyl-derivate.

BEISPIEL 7

Die Arbeitsweise von Beispiel 6 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass anstelle von Essigsäureanhydrid 252 Teile Acrylsäureanhydrid verwendet werden, das 1 % Tributylamin enthält. Man erhält das Produkt der Formel:

(a)



Wenn diese Arbeitsweise mit äquivalenten Mengen der Produkte der Beispiele 2 und 5 wiederholt wird, erhält man die entsprechenden Tetra-acryl-derivate.

BEISPIEL 8

Durch Wiederholung der Arbeitsweise der Beispiele 6 und 7 unter Verwendung von jeweils äquivalenten Mengen der entsprechenden Anhydride der Methacryl-, Stearin-, Methoxyessig-, Essig-Acryl- und Buttersäure erhält man jeweils die entsprechenden Esterprodukte.

BEISPIEL 9

Die telomerisierten hydroxy-substituierten Polyamide der Beispiele 1, 2 und das acyl-substituierte Polyamid von Beispiel 6 werden in einem Aluminiumteller in Gegenwart von Luft bestrahlt und vernetzen jeweils bei 2,0 , 2,1 und 2,0 Megarad.

Die telomerisierten Diacrylpolyamide von Beispiel 8 werden in gleicher Weise bestrahlt; sie werden bei Dosierungen im Bereich von 2,2 bis 3,1 Megarad unlöslich und unschmelzbar.

BEISPIEL 10

Die Tetraacryl-substituierten Polyamide der Beispiele 7 und 8 werden in einem offenen Behälter bestrahlt. Sie vernetzen bei Strahlungsdosierungen im Bereich von 0,9 bis 1,4 Megarad. Daraus ergibt sich die besondere Empfindlichkeit dieser Produkte, bei denen in die telomerisierten Diacrylpolyamide zwei weitere Acrylgruppen eingeführt wurden.

BEISPIEL 11

90 Teile von pulverförmigem Polyamid auf Basis von Hexamethyldiamin und Adipinsäure und zehn Teile des telo-

merisierten Polyamides von Beispiel 4 werden sorgfältig zu einer gleichförmigen Masse gemischt und dann über die Schmelze in eine dünne Platte extrudiert. Diese Platte wird einer ionisierenden Bestrahlung unterworfen. Bei 3,5 Megarad erhält man ein zähes Produkt mit einem erhöhten Erweichungspunkt. Durch eine Bestrahlung mit einer Dosis von 8 Megarad entsteht nur ein geringfügig härteres Produkt.

Um die Wärmebeständigkeit noch weiter zu verbessern, wird diese Arbeitsweise dahingehend modifiziert, dass ein höherer Anteil des telomerisierten Polyamides in der Mischung mit Nylon 66 verwendet wird:

Nylon 66	80 Teile
Telomerisiertes Polyamid	20 Teile

und

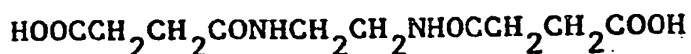
Nylon 66	75 Teile
Telomerisiertes Polyamid	25 Teile.

Mischungen dieser Art haben den Vorteil, dass sie keine radikalbildenden Initiatoren enthalten und für lange Zeiträume gelagert werden können. Sie können trotzdem sehr leicht und ohne Zugabe eines Katalysators ausgehärtet werden, indem man sie einfach einer Bestrahlung unterwirft. Die vorstehend beschriebene Arbeitsweise wird mit den telomerisierten Polyamiden der anderen Beispiele wiederholt, wobei man ähnliche Ergebnisse erhält.



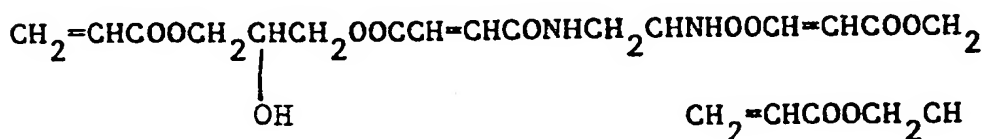
BEISPIEL 12

In einer geeigneten Reaktionsvorrichtung, die mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Einlaß für Inertgas, einem Heizmantel und einer Vorrichtung für die Temperaturkontrolle in dem Reaktor ausgerüstet ist, werden zwölf Teile Äthylendiamin und 39,2 Teile Maleinsäureanhydrid gegeben. Die Vorrichtung wird zuerst durch Spülen mit sauerstofffreiem Stickstoff vom Sauerstoff befreit und dann wird ein langsamer Stickstoffstrom während der Reaktion durch sie geleitet. Die Mischung wird für etwa eine Stunde auf 100° C. erwärmt, wobei sich in quantitativer Ausbeute das Produkt der folgenden Formel bildet:



Dann werden 51, 2 Teile Glycidylacrylat und 0,25 Teile t-Butylcatechol zugegeben und die Reaktion für etwa zwei Stunden fortgesetzt, wobei sich folgendes telomerisiertes Oligomeres bildet:

(a)



OH

Das Produkt ist hellgefärbt und harzartig.

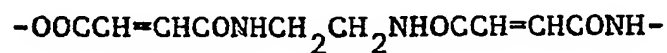
- (b) Wenn eine äquivalente Menge Glycidylmethacrylat anstelle des Glycidylacrylates verwendet wird, entsteht das entsprechende Methacrylderivat.
- (c) Wenn eine äquivalente Menge Glycidylacetat anstelle des Glycidylacrylates verwendet wird, entsteht das entsprechende Acetylderivat.

### BEISPIEL 13

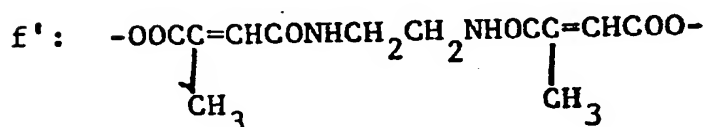
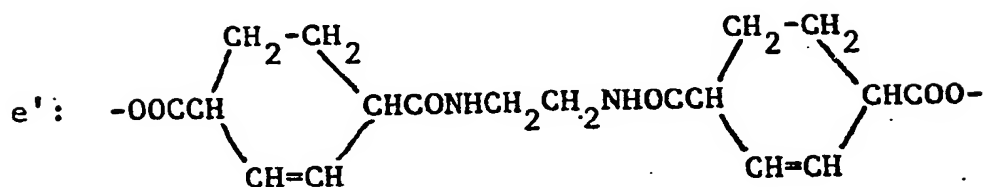
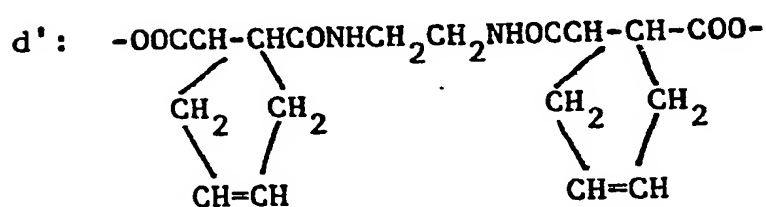
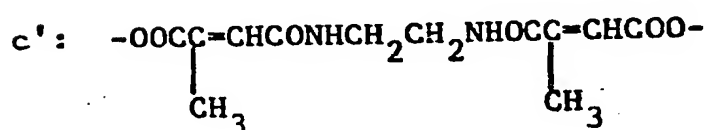
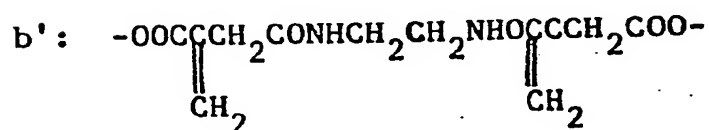
Die Arbeitsweise von Beispiel 12 wird zehnmal wiederholt, wobei jeweils anstelle von 39,2 Teilen Maleinsäureanhydrid die folgenden Verbindungen in den angegebenen Mengen verwendet werden:

- a: 46.4 Teile Fumarsäure
- b: 44.8 Teile Itakonsäureanhydrid
- c: 44.8 Teile Citrakonsäureanhydrid
- d: 60.8 Teile 1,2-Tetrahydrophthalsäureanhydrid
- e: 68.0 Teile 1,4-Tetrahydrophthalsäure
- f: 52.8 Teile Mesakonsäure
- g: 45.6 Teile Acetylendicarbonsäure
- h: 50.4 Teile alpha-Methyl-Itakonsäureanhydrid und
- i: 91.2 Teile Decendicarbonsäure.

Es werden die entsprechenden Produkte erhalten, bei denen der zentrale Anteil des Moleküls der Formel



ersetzt ist durch:



und



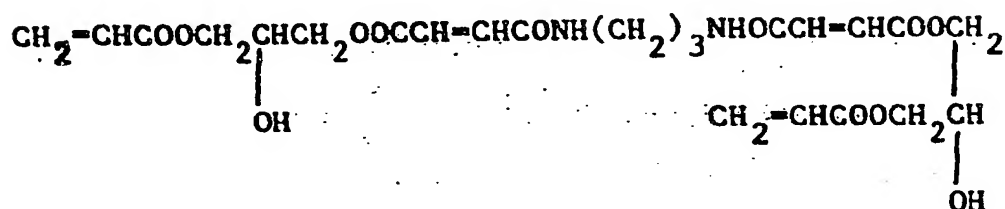
BEISPIEL 14

Die Arbeitsweise von Beispiel 12 wird zehnmal wiederholt, wobei jeweils anstelle von zwölf Teilen Äthylendiamin die folgenden Verbindungen in der angegebenen Menge verwendet werden:

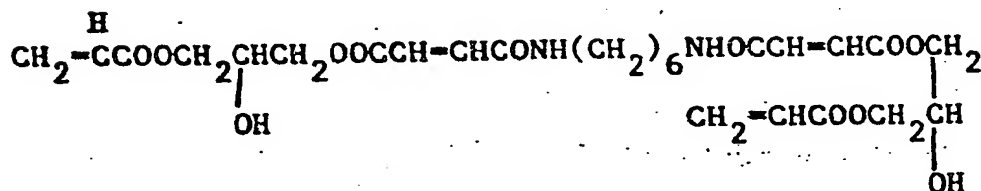
- a: 14.8 Teile Trimethylendiamin
- b: 28.8 Teile Hexamethylendiamin
- c: 34.4 Teile Octamethylendiamin
- d: 40.0 Teile 2,9-Diaminodecan
- e: 12.1 Teile Äthanolamin
- f: 17.8 Teile 4-Amino-butanol-1

Es werden jeweils die folgenden Verbindungen erhalten:

a':

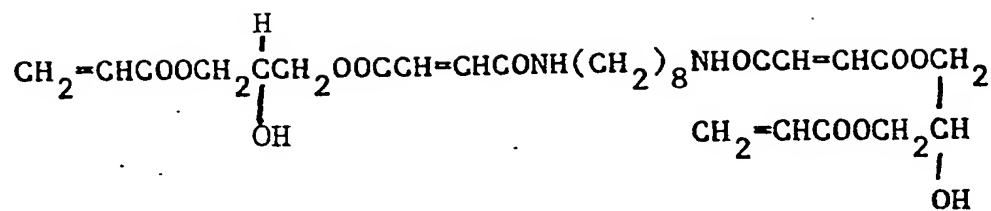


b':

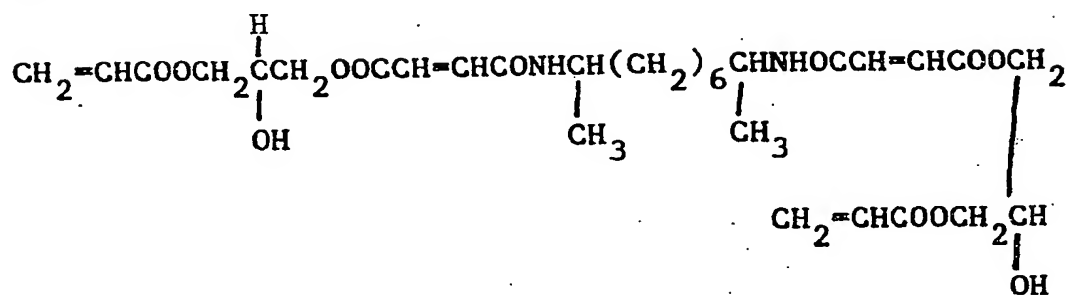


c':

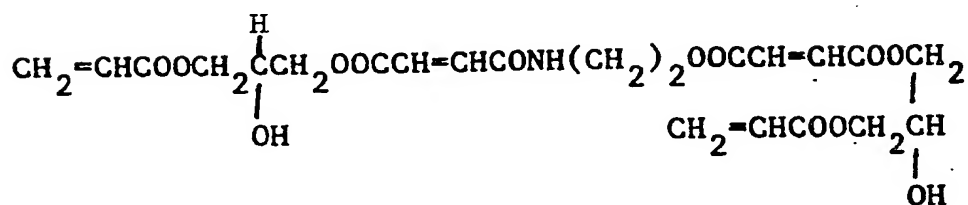
c' :



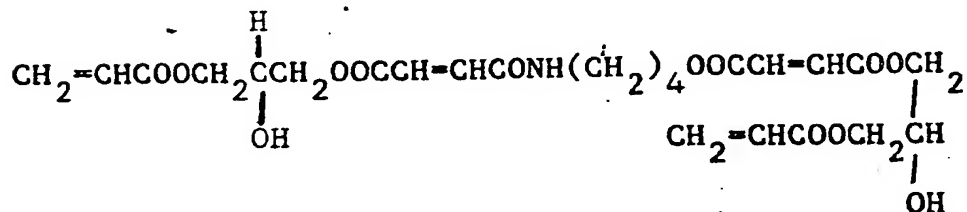
d' :



e' :



f' :



### BEISPIEL 15

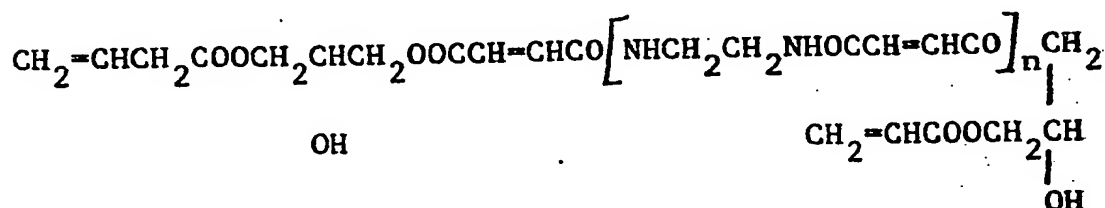
$$\text{HOOCCH}=\text{CHCO}\left[\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHOCCH}=\text{CHCO}\right]_n\text{OH}$$
$$\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CHCO}\left[\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHOCCH}=\text{CHCO}\right]_n\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}=\text{CCOOCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$$

009842 / 1758

- n = 1 für Probe a'
- n = 3 für Probe b'
- n = 5 für Probe c'
- n = 10 für Probe d'
- n = 12 für Probe e'
- n = 14 für Probe f'
- n = 15 für Probe g'

# BEISPIEL 16

Die Arbeitsweise von Beispiel 15 wird mehrmals wiederholt, wobei äquivalente Mengen von Glycidylacrylat anstelle von Glycidylmethacrylat verwendet werden. Dabei werden sieben Produkte der folgenden allgemeinen Formel erhalten:

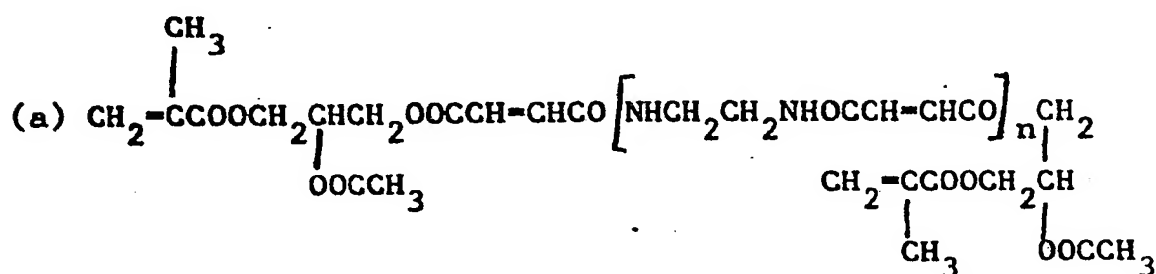


in dieser Formel hat n folgende Bedeutung:

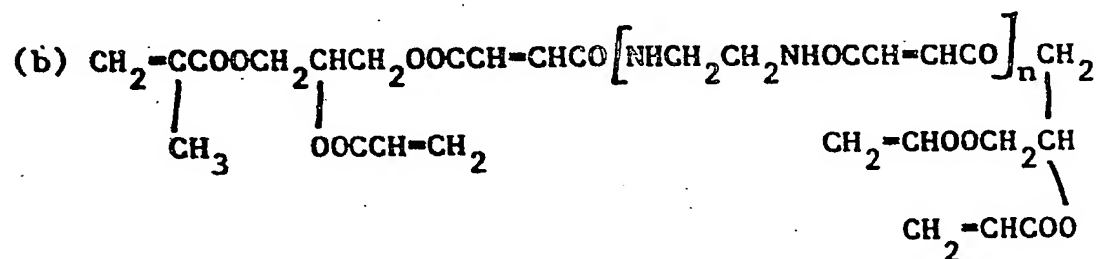
- n = 1 für Probe a'
- n = 3 für Probe b'
- n = 5 für Probe c'
- n = 10 für Probe d'
- n = 12 für Probe e'
- n = 14 für Probe f'
- n = 15 für Probe g'

BEISPIEL 17

Die sieben Produkte von Beispiel 15, a' bis g' einschließlich werden mit Essigsäureanhydrid nach der Arbeitsweise von Beispiel 6 behandelt und man erhält dabei die Acetylderivate der folgenden allgemeinen Formel



Wenn Acrylsäureanhydrid als Acryliermittel gemäß Beispiel 7 verwendet wird, erhält man die entsprechenden Produkte der folgenden Formel



Hierbei entsprechen die Werte von n in jedem Fall denjenigen von Beispiel 16 mit Zahlenwerten von 1 bis 15.

BEISPIEL 18

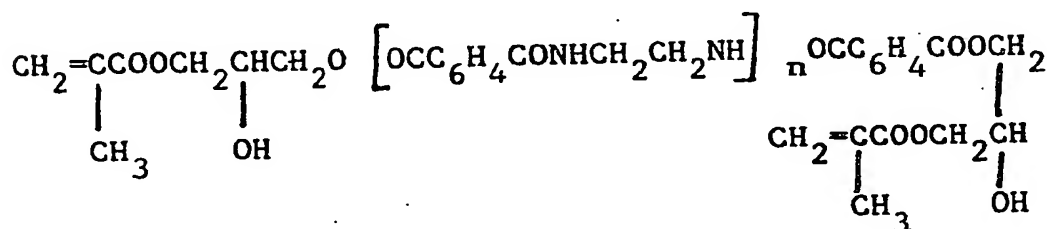
Wenn in Beispiel 15 andere ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Itakon-, Citrakon-, Mesakon-, 1,2-Tetrahydrophthalsäure u. dgl. anstelle von Maleinsäureanhydrid verwendet wer-



den, entstehen die entsprechenden hydroxy-substituierten Polyamide mit endständigen Acrylgruppen. Diese hydroxy-substituierten Polyamide lassen sich leicht durch die Arbeitsweisen der Beispiele 6, 7 und 8 acylieren.

### BEISPIEL 19

Die Arbeitsweise von Beispiel 15 wird mehrmals wiederholt, wobei äquivalente Mengen einer aromatischen Dicarbonsäure, und zwar Phthalsäureanhydrid, anstelle des aliphatischen Bernsteinsäureanhydrids verwendet werden. Man erhält eine Serie von Produkten der folgenden allgemeinen Formel:



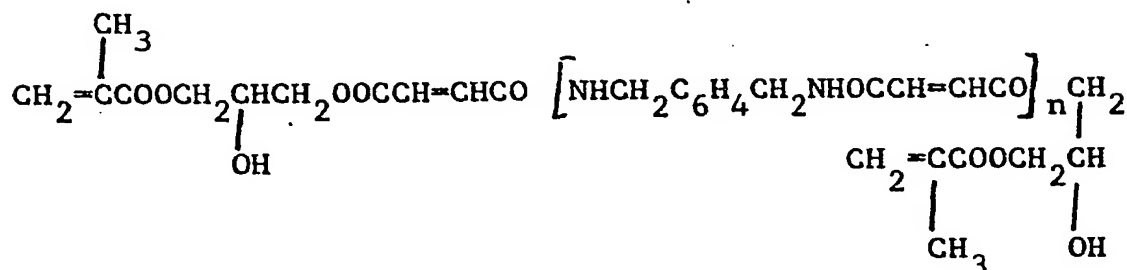
In dieser Formel hat n folgende Bedeutung:

- n = 1 in Probe a'
- n = 5 in Probe b'
- n = 10 in Probe c'
- n = 12 in Probe d'

### BEISPIEL 20

Die Arbeitsweise von Beispiel 15 wird wiederholt, wobei äquivalente Mengen eines aromatischen Diamins, und zwar p-Xylylendiamin der Formel  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$  anstelle von Äthylen-

Diamin verwendet werden. Dabei erhält man eine Serie von Produkten von der folgenden allgemeinen Formel:



In dieser Formel hat n folgende Bedeutung:

- n = 1 in Probe a'
- n = 5 in Probe b'
- n = 10 in Probe c'
- n = 15 in Probe d'

#### BEISPIEL 21

Die telomerisierten hydroxy-substituierten Polyamide der Beispiele 12 und 13 werden in einem Aluminiumteller in Gegenwart von Luft bestrahlt und sie vernetzen jeweils bei 2,0 und 2,1 Megarad.

#### BEISPIEL 22

Die sieben telomerisierten Polyamide des Beispiels 15 werden einer Bestrahlung unterworfen. Diejenigen, die n Werte von 1 bis 14 haben, vernetzen mit zunehmender Dosierung von 2 Megarad für n = 1 bis 4,6 Megarad für n = 14.

Bei dem Produkt mit  $n = 15$  tritt die Vernetzung bei 6,7 Megarad ein, woraus sich ergibt, dass die wirtschaftliche obere Grenze für  $n$  bei weniger als 15 liegt. Man kann jedoch auch Produkte mit einem so hohen Wert von  $n$  der Bestrahlung nach der Erfindung zugänglich machen, wenn man sie mit Polyamiden mit  $n$  Werten von weniger als 15 mischt. So kann man z. B. für die Abmischung von Polyamiden mit  $n = 15$  solche verwenden, bei denen  $n = 1$  bis 12 ist. Mischungen aus gleichen Teilen von Polyamiden mit  $n = 15$  mit Polyamiden mit  $n = 1$  oder 5 vernetzen, bei 3,1 bzw. 4,2 Megarad.

Bei der Bestrahlung der telomerisierten Proben 16a' bis 16g' und 17a einschließlich erhält man ähnliche Ergebnisse, woraus sich ebenfalls ergibt, dass  $n = 14$  die obere wirtschaftliche Grenze ist.

#### BEISPIEL 23

Die sieben Tetraacrylpolyamide von Beispiel 17 werden einer Bestrahlung mit einem linearen Beschleuniger ausgesetzt und sie vernetzen alle in dem Bereich von 1 bis 3,2 Megarad. Hieraus ergibt sich, dass die zusätzlichen Acrylgruppen die Strahlungsempfindlichkeit erhöhen, was nicht nur dazu führt, dass nur niedrigere Strahlungsdosierungen benötigt werden, sondern auch die oberen Grenzwerte für  $n$  erhöht werden. Die Produkte schwanken in ihren Eigenschaften von harten, zähen, unlöslichen und unschmelzbaren Feststoffen bei  $n = 1$  bis zu zähen, unschmelzbaren, unlöslichen und zunehmend elastisch werdenen Produkten bei  $n = 15$ .

BEISPIEL 24

Ein Zelluloseschwamm wird mit dem telomerisierten Polyamid von Beispiel 15a' , dass in einer gleichen Gewichtsmenge von Aceton gelöst ist, imprägniert, so dass nach dem Verdampfen des Acetons bei 25° C. der Schwamm 18 Gew.% des Polyamides enthält. Durch Bestrahlen erhält man einen zähen und starren Körper von einer geringen Dichte.

BEISPIEL 25

Ein bedrucktes Deckblatt dessen Druck einer Holzmaserung entspricht, wird mit folgender Mischung imprägniert:  
(1) 15a', 50 Teile; (2) 15c', 20 Teile; (3) 15d', 10 Teile, und (4) 17b mit  $n = 2$ , 5 Teile und Alkydharz G, 15 Teile. Das imprägnierte Deckblatt besteht aus 60 Gewichtsteilen der Polyamidmischung und 40 Teilen des Deckblattes. Dieses imprägnierte Blatt wird auf eine Holzspanplatte gelegt und das Ganze mit vier Megarad bestrahlt. Es wird eine überzogene Platte erhalten mit einer Holzmaserung von hohem Glanz und dem Aussehen von lackiertem Holz, die beständig gegen Wasser, Alkohol, Aceton und die meisten organischen Lösungsmittel ist.

BEISPIEL 26

Alkydharz A	80 Teile
Telomerisiertes Polyamid von Beispiel 14	20 Teile

Das Alkydharz A und das telomerisierte Polyamid werden sorgfältig zu einer gleichförmigen Masse vermischt und einer ionisierenden Bestrahlung unterworfen, wobei sie bei 3,6 Megarad in ein unlösliches und unschmelzbares hartes Produkt umgewandelt werden.

Man kann Füllstoffe wie Holzmehl, Alphazellulose, verschiedene Zellulosederivate, Asbest, Papier, Textilien, Sand, Siliciumdioxyd, Calciumsulfat u. dgl. mit der Mischung überziehen oder imprägnieren und die Masse dann durch Bestrahlung aushärten, um Gegenstände von gutem Aussehen und ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften und einer verbesserten Wärmebeständigkeit herzustellen.

#### BEISPIEL 27

Die Arbeitsweise von Beispiel 26 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass anstelle des Alkydharzes A das Alkydharz B verwendet wird und man erreicht hierbei die Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit des Produktes bei einer Bestrahlung von 3 bis 4 Megarad.

Die Zubereitungen der Beispiele 17 und 18 können für die Herstellung von Schichtkörpern mit Glasmatten oder Glasgeweben als Bindemittel verwendet werden, die bei Raumtemperatur und bei niederem Druck verarbeitet werden können.

Dabei ist es klar, dass auch andere mit Acrylgruppen telomerisierte Polyamide allein oder in Kombination verwendet

werden können, z. B. die telomerisierten Polyamide der Beispiele 12, 13 und 15 bis 18.

Wenn im Gegensatz dazu die telomerisierten Polyamide der Beispiele 19 und 20, die aromatische Verbindungen enthalten, verwendet werden, so sind Strahlungsdosierungen von höher als 18 Megarad erforderlich, um harte und unlösliche Polymere herzustellen.

In ähnlicher Weise sind hohe Strahlungsdosierungen von mehr als 16 Megarad erforderlich wenn die mit Acrylgruppen telomerisierten Polyamide in Mischung mit dem Alkydharz J, das aromatische Verbindungen enthält, verwendet werden, im Gegensatz zur Benützung der Alkydharze C, D, E, F, H und I, die unschmelzbar und unlöslich im Bereich von 3,8 bis 4,0 Megarad werden.

Die Verwendung des ungesättigten Alkydharzes G, das ein ungesättigtes Alkydharz mit endständigen Acrylgruppen ist, in Verbindung mit den mit Acrylgruppen telomerisierten aliphatischen Polyamiden, z. B. mit den Polyamiden der Beispiele 12 und 13, ist von besonderem Interesse, da in allen Fällen die Vernetzung im Bereich von 1,8 bis 2,1 Megarad eintritt.

#### BEISPIEL 28

Ein glattpoliertes Nadelholzbrett von einer Dicke von 1,6 cm und 30 x 90 cm Dimensionen wird auf einer Oberfläche mit

einer Mischung von gleichen Teilen der Polyamide von Beispiel 17 überzogen, wobei eine Schicht der Polyamide von einer Dicke von 0,013 cm aufgetragen wird. Man führt das überzogene Brett an dem Strahl eines linearen Beschleunigers in der Weise vorbei, dass jede Stelle des überzogenen Brettes eine einheitliche Dosis von 3 Megarad erhält. Das fertige Brett hat das Aussehen eines hochwertigen lackierten Holzes.

Man kann die verstehend-erwähnte Polyamidmischung auch mit Titandioxid-Pigment (Anstrichqualität) abmischen und die pigmentierte Mischung dazu verwenden, um verschiedene Gegenstände aus Holz, Faserplatten oder Zement zu überziehen, wobei man dann entsprechende weiße Überzüge beim Bestrahlen erhält.

#### BEISPIEL 29

50 Teile des telomerisierten Polyamides von Beispiel 17 werden mit 10 Teilen Glykoldimethacrylat verdünnt. Mit dieser Mischung wird eine etwa 0,3 cm dicke Zementplatte imprägniert und mit einer Dosierung von 3,5 Megarad bestrahlt. Es wird eine wasserundurchlässige Platte erhalten.

#### BEISPIEL 30

Eine Mischung aus 80 Teilen Holzfasern, wie sie für die Herstellung von Faserplatten verwendet werden, 12 Teilen des telomerisierten Polyamides von Beispiel 19, einem Teil Zinkstearat und sieben Teilen Leinöl wird zu einer gleichmäßigen Masse abgemischt, in eine Platte gepresst und mit 4,8 Megarad bestrahlt. Es wird eine gute verbundene Platte erhalten,

die sich mit Anstrichen auf Basis von Lösungsmitteln oder wässrigen Emulsionen gut anstreichen läßt.

### BEISPIEL 31

4 Teile des Polymeren von Beispiel 15e' werden zu 10 Teilen Wasser, dass 0,5 % Natriumdioctylsulfosuccinat als Emulgator enthält, gegeben und die Mischung in einer Kolloidmühle emulsiert. Die Emulsion des telomerisierten Polyamides wird zu 50 Teilen von vorher aufgeschäumten Polystyrolperlen gegeben und die Mischung bewegt bis alle Perlen gleichförmig überzogen sind. Dann läßt man das Wasser von den überzogenen Schaumstoffperlen verdampfen, die leicht aneinander haften. Die überzogenen Schaumstoffperlen werden dann in einen Behälter, z. B. einen Pappkarton, gegeben und mit einer Dosis von etwa 4 Megarad bestrahlt. Bei diesem Verfahren erhält man einen Schaumstoffkörper, bei dem die Perlen alle durch ein unschmelzbares Bindemittel verbunden sind und wobei die Gestalt derjenigen des verwendeten Behälters entspricht.

### BEISPIEL 32

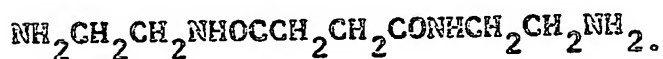
Es wird eine gleichförmige Mischung aus 40 Teilen des Diacrylpolyamides von Beispiel 15a' und 60 Teilen eines Polyvinylchlorides von Plastisol-Qualität und einem Molekulargewicht von etwa 25 000 hergestellt. Diese Mischung wird über die Schmelze in ein Rohr extrudiert und mit einer Bestrahlungsdosis von 3 Megarad bestrahlt. Dabei wird das Polyvinylchlorid nicht abgebaut durch diese kleine Bestrahlungsdosis und die Behand-



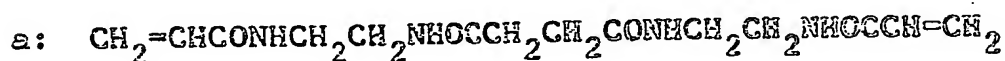
lung macht das Rohr aber unlöslich und unschmelzbar, so dass es heißem Wasser von 99° C. und auch gesättigter Salzlösung von 10 ,7° C. widersteht ohne zu erweichen. Es ist auch gegen heiße Lösungen von Essigsäure, Toluol, Kohlenstofftetrachlorid und dgl. beständig.

### BEISPIEL 33

In einen geeigneten Apparat, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Einlaß für Inertgas, einem Heizmantel und einer Vorrichtung für die Temperaturkontrolle im Reaktor versehen ist, werden 24 Teile Äthylendiamin und 20 Teile Bernsteinsäureanhydrid gegeben. Der Apparat wird zuerst durch Spülen mit sauerstofffreiem Stickstoff vom Sauerstoff befreit und dann wird während der Reaktion ein langsamer Strom von Stickstoff durch den Apparat geleitet. Die Mischung wird auf etwa 100° C. für 30 Minuten erwärmt, wobei in quantitativer Ausbeute ein Produkt der folgenden Formel entsteht:



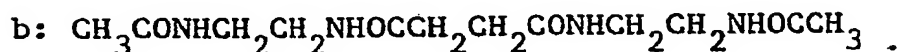
Dann werden 36,2 Teile Acrylnitril 0,25 Teile Hydrochinon und 1 Teil Tributylamin zugegeben und die Reaktion für etwa 30 Minuten fortgesetzt. Dabei wird das telomerisierte Oligomere der folgenden Formel erhalten:



BAD ORIGINAL

Das Produkt besitzt eine helle Farbe und ist harzartig.

Wenn eine äquivalente Menge Essigsäure anstelle des Acrylchlorides verwendet wird, so entsteht ein viskoses Produkt der folgenden Formel:



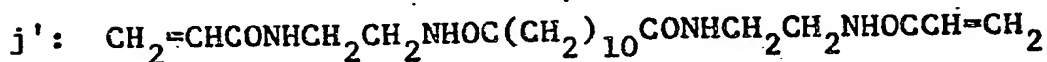
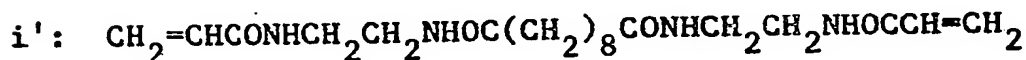
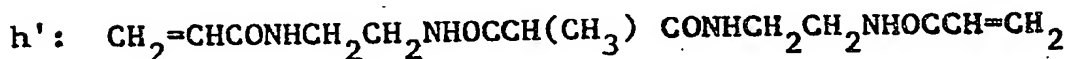
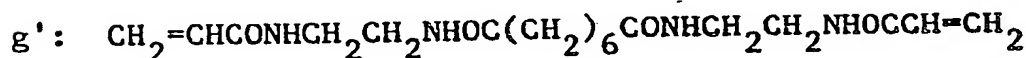
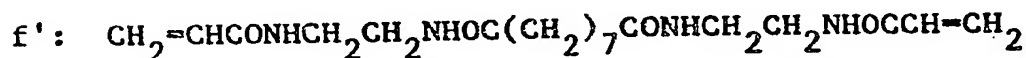
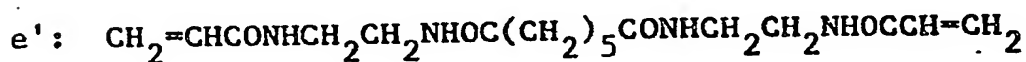
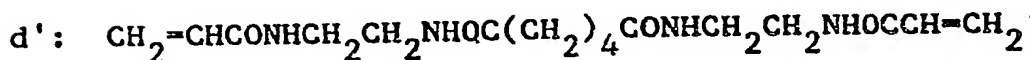
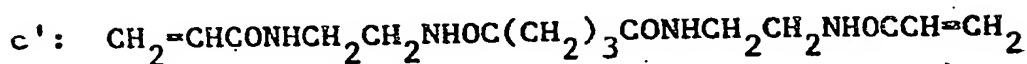
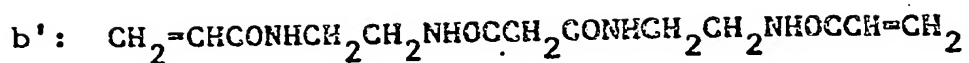
#### BEISPIEL 34

Die Arbeitsweise von Beispiel 33 wird zehnmal wiederholt, wobei anstelle von 20 Teilen Bernsteinsäureanhydrid die folgenden Verbindungen in den angegebenen Mengen verwendet werden:

- a: 18.0 Teile Oxalsäure
- b: 20.8 Teile Malonsäure
- c: 22.8 Teile Glutarsäureanhydrid
- d: 29.2 Teile Adipinsäure
- e: 32.0 Teile Pimelinsäure
- f: 37.6 Teile Azelainsäure
- g: 34.8 Teile Suberinsäure
- h: 23.8 Teile Methylmalonsäure
- i: 40.4 Teile Sebazinsäure und
- j: 47.5 Teile Decandicarbonsäure

Man erhält jeweils die Produkte der folgenden Formeln:



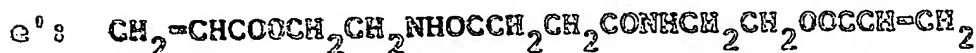
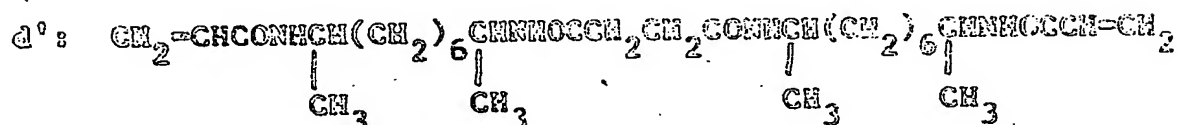
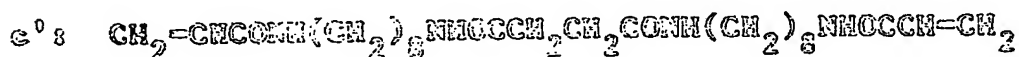


### BEISPIEL 35

Die Arbeitsweise von Beispiel 33 wird sechsmal wiederholt, wobei jeweils anstelle von 24 Teilen Äthylendiamin die folgenden Verbindungen verwendet werden:

- a: 29.6 Teile Trimethyldiamin  
 b: 57.6 Teile Hexamethyldiamin  
 c: 68.8 Teile Octamethyldiamin  
 d: 80.0 Teile 2,9-Diaminodecan  
 e: 24.2 Teile Äthanolamin  
 f: 35.6 Teile 4-Amino-butanol-1 .

Es werden jeweils Verbindungen der folgenden Formeln erhalten:

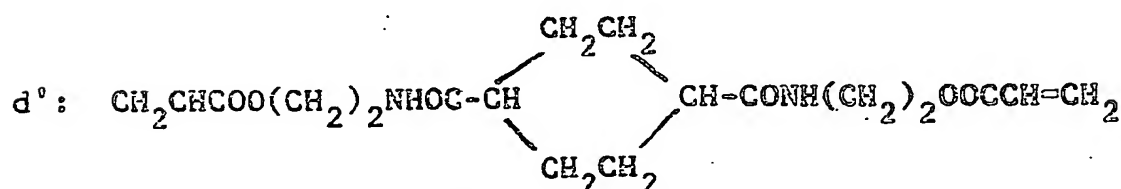
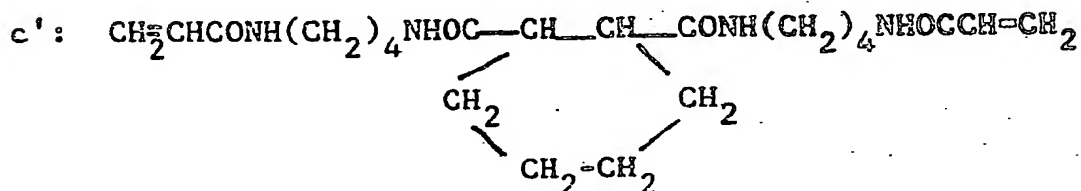
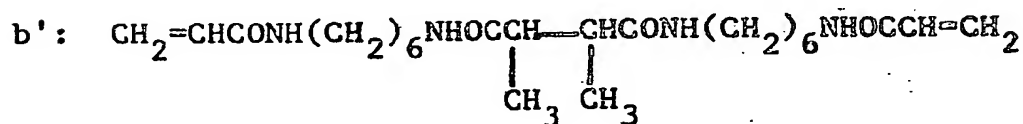
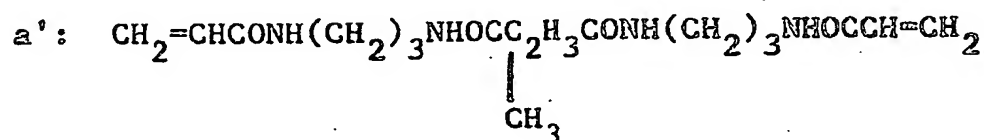


### BEISPIEL 36

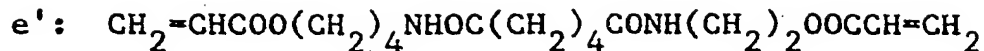
Die Arbeitsweise von Beispiel 33 wird fünfmal wiederholt, wobei anstelle von Äthylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid jeweils die folgenden Verbindungen in den angegebenen Mengen verwendet werden: 009842/1758

- (a) 29.6 Teile Trimethylendiamin und  
22.8 Teile Methylbernsteinsäureanhydrid
- (b) 57.6 Teile Hexamethylendiamin und  
25.6 Teile Dimethylbernsteinsäureanhydrid
- (c) 35.2 Teile Tetramethylendiamin und  
30.8 Teile 1,2-Hexahydrophthalsäureanhydrid
- (d) 24.2 Teile Äthanolamin und  
30.8 Teile 1,4-Hexahydrophthalsäureanhydrid
- (e) 35.6 Teile 4-Diaminobutanol-1 und  
29.2 Teile Adipinsäure

Dabei werden die folgenden Verbindungen erhalten:



009842/1750



Wenn man Acrylamid als die endständige Gruppe haben möchte und der zentrale Teil der Verbindung vom Estertyp sein soll, kann man dieses erreichen, indem man ein Acrylhalogenid mit einem Aminoalkohol umsetzt und anschließend das gebildete Hydroxyamid mit einer zweibasischen Säure oder einem polymeren Ester mit zwei endständigen Säuregruppen reagiert. Dieses wird durch das folgende Beispiel erläutert.

#### BEISPIEL 37

- (a) In einem Apparat wie in Beispiel 33 und unter der dort beschriebenen Stickstoffatmosphäre werden 36,2 Teile Acrylchlorid und 24,2 Teile Äthanolamin in Gegenwart von einem Teil Tributylamin und 0,25 Teilen Hydrochinon für etwa 30 Minuten umgesetzt, wobei die Temperatur allmählich bis auf 100° C. erhöht wird. Das entstehende Produkt hat die Formel

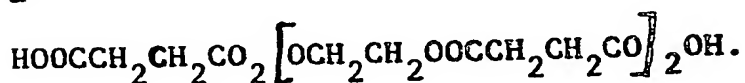


Dieses Produkt wird dann mit 20 Teilen Bernsteinsäureanhydrid etwa 4 Stunden bei 125° C. umgesetzt, wobei sich das folgende Produkt bildet:



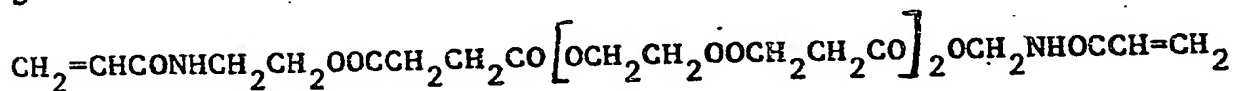
- (b) Wenn das vorstehend beschriebene beta-Hydroxyäthylacrylamid-Produkt mit einem polymeren Ester mit endständigen Säuregruppen statt mit Bernsteinsäure wie vorstehend beschrieben umgesetzt wird, bildet sich ein Produkt mit zentralen Esterkondensationsgruppen und mit endständigen Acrylamidgruppen. Dieses wird erläutert durch Verwendung des Reaktionsprodukts aus 60 Teilen Bernsteinsäureanhydrid und 24,4 Teilen Äthylenglykol, das die folgende Formel hat:

a'



Dieses Produkt wird mit dem beta-Hydroxyäthylacrylamid umgesetzt, wobei sich das folgende Produkt bildet:

b'



- (c) Entsprechende Produkte werden erhalten, wenn andere Alkanolamine anstelle von Äthanolamin verwendet werden, z.B. Butanolamin, Octanolamin, Hexanolamin u. dgl. und wenn andere Säuren oder Säureanhydride und Glykole anstelle von Bernsteinsäureanhydrid und Äthylenglykol verwendet werden, z. B. Adipinsäure, Azelainsäure, Suberinsäure, 1,2-Hexahydrophthalsäureanhydrid u. dgl. und Trimethylenglykol, Hexamethylenglykol u. dgl. .

### BEISPIEL 38

Die Arbeitsweisen der Beispiele 33 bis 37 werden wiederholt, wobei die entsprechenden Methacrylsäureverbindungen hergestellt werden, indem die Acrylsäure oder das Acrylsäurechlorid

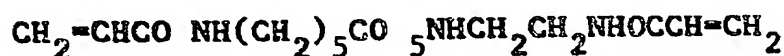
rid durch eine äquivalente Menge von Methacrylsäure oder Methacrylchlorid ersetzt wird. Es werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

### BEISPIEL 39

In einem mit einem Rückflußkühler und mit Mitteln zur Aufrechterhaltung einer Stickstoffatmosphäre ausgerüsteten Reaktor werden 18 Teile Wasser und 565 Teile Caprolaktam gegeben. Die Mischung wird 12 Stunden auf etwa 150° C. erwärmt. Dann werden 60 Teile Äthylendiamin zugegeben und die Reaktion 48 Stunden fortgesetzt. Das erhaltene Produkt hat die folgende Formel:



Zu diesem Produkt gibt man 1600 Teile Dimethylacetamid, 181 Teile Acrylchlorid, ein Teil Hydrochinon und 370 Teile t-Butylamin. Die Mischung wird vier Stunden auf 50° C. erwärmt, wobei sich eine Lösung des Diacrylpolyamides der folgenden Formel bildet:



Das Produkt wird durch Ausfällen aus der Lösung durch Zugabe von 400 Teilen Wasser isoliert.

### BEISPIEL 40

90 Teile pulverförmiges Nylon 66 (Polyamid auf Basis von Hexa-



methylen-diamin und Adipinsäure) und 10 Teile des telomerisierten Polyamides Ia werden sorgfältig zu einer gleichförmigen Masse vermischt und dann über die Schmelze in ein dünnes Blatt extrudiert. Dieses Blatt wird einer ionisierenden Strahlung unterworfen. Bei 3,5 Megarad erhält man ein zähes Produkt mit einem erhöhten Erweichungspunkt. Durch Bestrahlen mit einer Dosis von 8 Megarad entsteht nur ein geringfügig härteres Produkt.

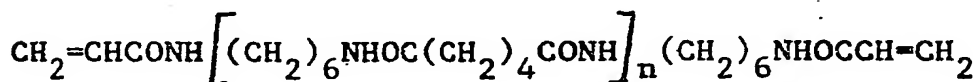
Um die Hitzebeständigkeit bei dem vorstehenden Verfahren noch weiter zu erhöhen, wird die Mischung dahingehend modifiziert, dass ein höherer Anteil des telomerisierten Polyamides zu dem Nylon 66 wie folgt verwendet wird:

Nylon 66	80 Teile
Telomerisiertes Polyamid	20 Teile

und

Nylon 66	75 Teile
Telomerisiertes Polyamid	25 Teile

Mischungen dieser Art haben den Vorteil, dass sie keine Radikal-bildenden Initiatoren enthalten und über lange Zeiträume gelagert werden können. Sie können trotzdem leicht und ohne Zugabe eines Katalysators ausgehärtet werden, indem man sie einfach einer Bestrahlung unterwirft. Die vorstehende Arbeitsweise wird mit ausgezeichneten Ergebnissen wiederholt, wobei ein Diacrylpolyamid der folgenden Formel verwendet wird:



In dieser Formel ist  $n = 8$ . Mit dem Diacrylpolyamid von Beispiel 39 erhält man ähnliche Ergebnisse.

BEISPIEL 41

50 Teile des telomerisierten Polyamides von Beispiel 33 werden mit 10 Teilen Äthylendimethacrylamid verdünnt. Mit dieser Lösung wird eine etwa 0,3 cm dicke Zementplatte imprägniert und dann mit einer Dosis von 3,5 Megarad bestrahlt. Man erhält eine wasserundurchlässige Platte.

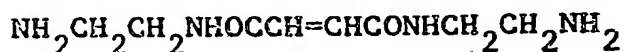
BEISPIEL 42

Es wird eine gleichförmige Mischung aus 40 Teilen des Diacrylpolyamides von Beispiel 33 und 60 Teilen Polyvinylchlorid von Plastisolqualität und vom Molekulargewicht von etwa 25 000 hergestellt. Diese Mischung wird über die Schmelze in ein Rohr extrudiert, das mit einer Dosis von 3 Megarad bestrahlt wird. Das Polyvinylchlorid wird dabei durch diese kleine Bestrahlungsdosis nicht abgebaut, und die Behandlung macht das Rohr unlöslich und unschmelzbar, so daß es heißem Wasser von 99° C und heißer gesättigter Salzlösung von 101,7° C widersteht, ohne zu erweichen. Das Rohr ist auch gegen heiße Lösungen von Essigsäure, Toluol, Kohlenstofftetrachlorid u. dgl. beständig.

BEISPIEL 43

In einen geeigneten Apparat, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Einlaß für Inertgas, einem Heizmantel und einer Vorrichtung zur Kontrolle der Temperatur im Reaktor ausgerüstet ist, werden 24 Teile Äthylendiamin und 19,6 Teile Maleinsäureanhydrid in 100 Teilen Toluol gegeben. Der

Apparat wird zuerst durch Spülen mit sauerstofffreiem trockenem Stickstoff sauerstofffrei gemacht, und dann wird ein langsamer Stickstoffstrom während der Reaktion durch den Apparat geleitet. Die Mischung wird zwei Stunden auf etwa 100° C erwärmt, wobei sich in quantitativer Ausbeute das Produkt der folgenden Formel



bildet. Dann werden 36,2 Teile Acrylchlorid, 0,25 Teile Hydrochinon und 1 Teil Tributylamin zugegeben und die Reaktion etwa 30 Minuten fortgesetzt. Nach dem Entfernen des Toluols wird ein telomerisiertes Oligomeres der folgenden Formel erhalten:



Das Produkt ist harzartig und besitzt eine helle Farbe. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man das Toluol wegläßt und eine äquivalente Menge von Maleinsäuredichlorid anstelle des Anhydrides verwendet.

Wenn eine äquivalente Menge Essigsäurechlorid anstelle von Acrylchlorid benützt wird, entsteht ein viskoses Produkt der folgenden Formel:



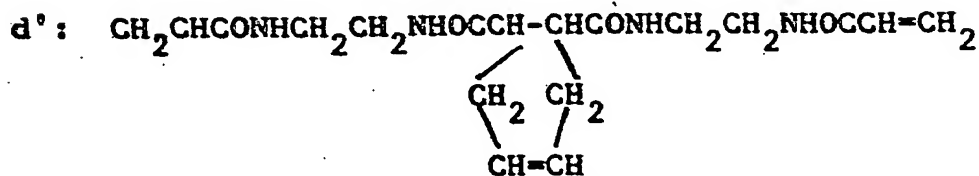
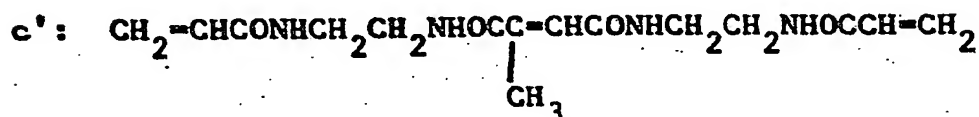
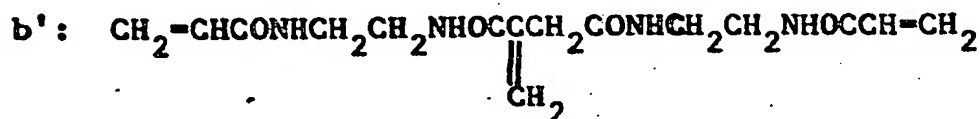
BAD ORIGINAL

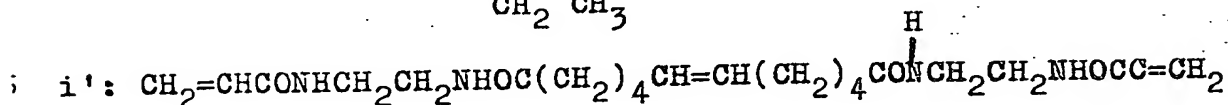
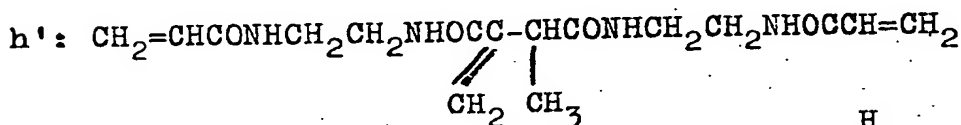
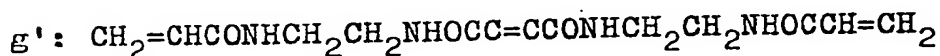
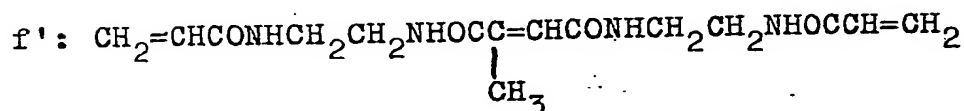
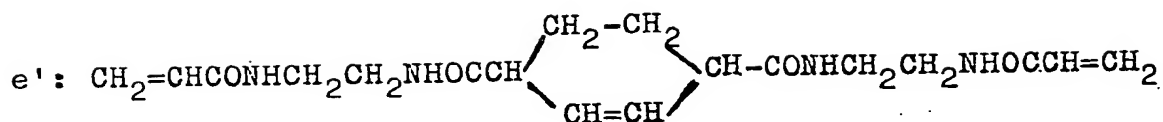
BEISPIEL 44

Die Arbeitsweise von Beispiel 43 wird zehnmal wiederholt, wobei jeweils anstelle von 19,6 Teilen Maleinsäureanhydrid die folgenden Produkte in den angegebenen Mengen verwendet werden:

- a: 23,2 Teile Fumarsäure;
- b: 22,4 Teile Itakonsäureanhydrid;
- c: 22,4 Teile Citrakonsäureanhydrid;
- d: 30,4 Teile 1,2-Tetrahydrophthalsäureanhydrid
- e: 34,0 Teile 1,4-Tetrahydrophthalsäure
- f: 26,4 Teile Mesakonsäure
- g: 22,8 Teile Acetylendicarbonsäure
- h: 25,2 Teile  $\alpha$ -Methylitakonsäureanhydrid und
- i: 45,6 Teile Decendicarbonsäure .

Es werden Produkte der folgenden Formeln erhalten:

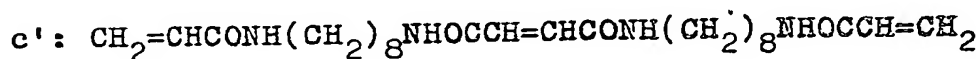
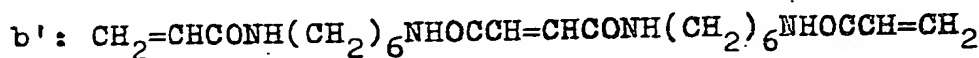
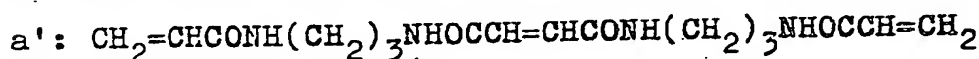


Beispiel 45

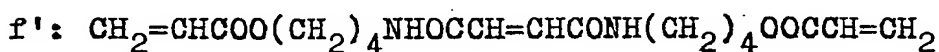
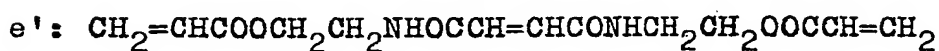
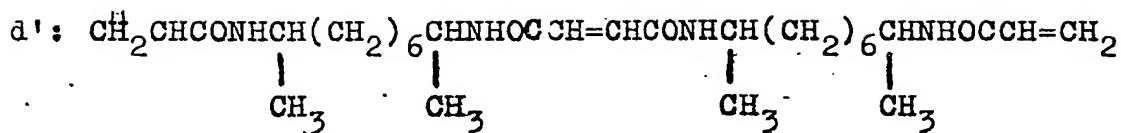
Die Arbeitsweise von Beispiel 43 wird sechsmal wiederholt, wobei anstelle von 24 Teilen Äthylendiamin jeweils die folgenden Produkte in den angegebenen Mengen verwendet werden:

- a: 29,6 Teile Trimethylendiamin;
- b: 57,6 Teile Hexamethylendiamin;
- c: 68,8 Teile Octamethylendiamin;
- d: 80,0 Teile 2,9-Diaminododecan;
- e: 24,2 Teile Äthanolamin;
- f: 35,6 Teile 4-Amino-butanol-1;

Es werden die Produkte der folgenden Formeln erhalten:



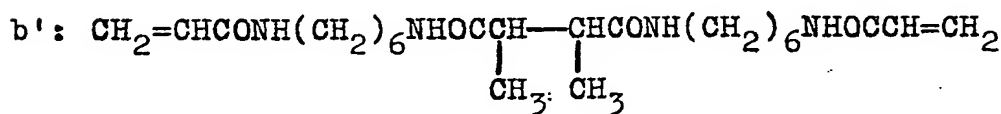
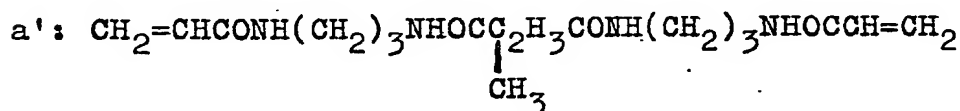
BAD ORIGINAL

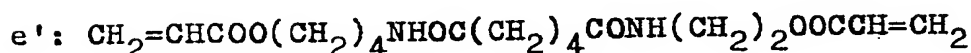
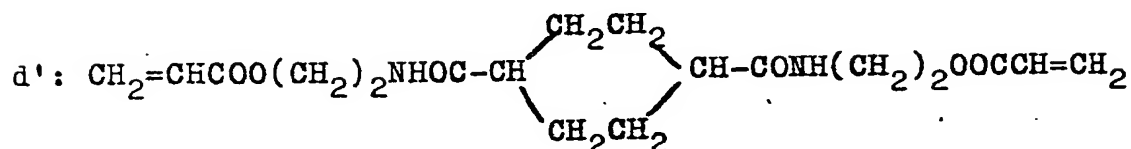
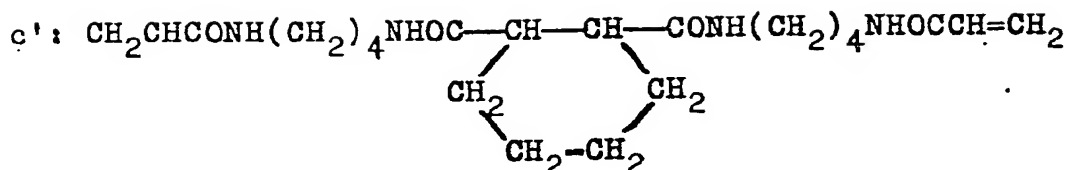
Beispiel 46

Die Arbeitsweise von Beispiel 43 wird fünfmal wiederholt, wobei anstelle von Äthylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid jeweils die folgenden Produkte in den angegebenen Mengen benützt werden:

- (a) 29,6 Teile Trimethylendiamin und  
22,8 Teile Methylbernsteinsäureanhydrid;
- (b) 57,6 Teile Hexamethylendiamin und  
25,6 Teile Dimethylbernsteinsäureanhydrid;
- (c) 35,2 Teile Tetramethylendiamin und  
30,8 Teile 1,2-Tetrahydrophthalsäureanhydrid;
- (d) 24,2 Teile Äthanolamin und  
30,8 Teile 1,4-Tetrahydrophthalsäureanhydrid;
- (e) 35,6 Teile 4-Aminobutanol-1 und  
29,2 Teile Adipinsäure.

Es werden die Produkte der folgenden Formeln erhalten:

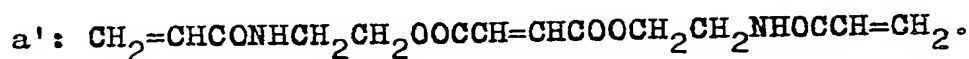




Wenn man ein Produkt mit einer endständigen Acrylamidgruppe und einem zentralen Teil vom Estertyp erhalten will, kann man dies erreichen, indem man ein Acrylhalogenid mit einem Aminoalkohol umsetzt und nachher das gebildete Hydroxyamid mit einer zweibasischen Säure oder einem polymeren Ester mit endständigen Säuregruppen reagiert. Dieses wird in dem folgenden Beispiel erläutert.

#### Beispiel 47

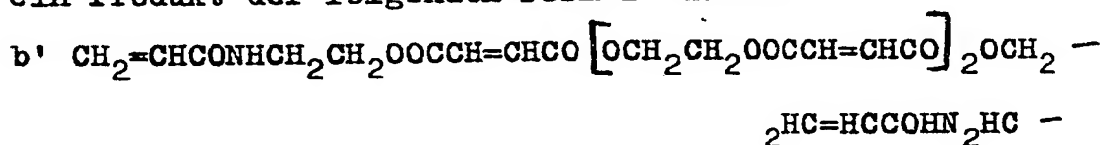
(a) In der Vorrichtung von Beispiel 43 und unter der dort beschriebenen Stickstoffatmosphäre werden 36,2 Teile Acrylchlorid und 24,2 Teile Äthanolamin in Gegenwart von 1 Teil Tributylamin und 0,25 Teilen Hydrochinon für etwa 30 Minuten umgesetzt, wobei die Temperatur allmählich bis auf 100° C erhöht wird. Das gebildete Produkt hat die folgende Formel:  $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Es wird mit 19,6 Teilen Maleinsäureanhydrid etwa 4 Stunden bei 125° C umgesetzt, wobei sich das Produkt der folgenden Formel bildet:



(b) Wenn das vorhin genannte beta-Hydroxyäthylacrylamid-Produkt mit einem polymeren Ester mit endständigen Säuregruppen anstelle

von Maleinsäureanhydrid umgesetzt wird, hat der sich bildende zentrale Teil Esterkondensationsgruppen und die endständigen Teile haben Acrylamidgruppen. Dieses wird erläutert, indem man das Reaktionsprodukt aus 58,8 Teilen Maleinsäureanhydrid und 24,4 Teilen Äthylenglykol, das die folgende Formel hat

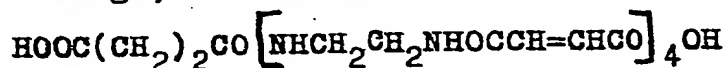
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CO}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CHCO}]_2\text{OH}$ , verwendet. Dieses Produkt wird mit dem beta-Hydroxyäthylacrylamid umgesetzt, wobei sich ein Produkt der folgenden Formel bildet:



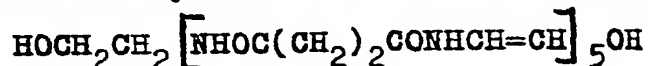
(c) Entsprechende Produkte werden erhalten, wenn andere Alkanolamine anstelle von Äthanolamin verwendet werden, z.B. Butanolamin, Octanolamin, Hexanolamin u. dgl. und wenn andere Säuren oder Säureanhydride und andere Glykole anstelle von Maleinsäureanhydrid und Äthylenglykol benützt werden, wie Fumar-, Itakon-, Mesakonsäure, 1,2-Tetrahydrophthalsäureanhydrid u. dgl. und Trimethylenglykol, Hexamethylenglykol u. dgl.

#### Beispiel 48

In den Reaktor von Beispiel 43 werden 24 Teile Äthylendiamin und 49 Teile Maleinsäureanhydrid (oder 58 Teile Maleinsäure) in 100 Teilen Xylol gegeben und die Mischung 6 Stunden bei  $145^\circ\text{C}$  umgesetzt, oder bis bei der Titration eine Probe mit 1-n Natriumhydroxid zeigt, daß im wesentlichen das folgende Produkt

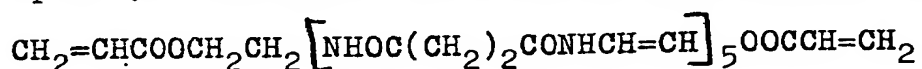


gebildet worden ist. Dann werden 13,7 Teile Äthanolamin zugegeben und die Reaktion fortgesetzt für zwei weitere Stunden nach dem Entfernen des Xylols. Es wird das folgende Produkt erhalten:



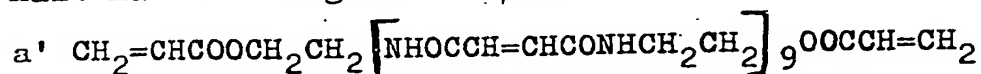


Dann wird eine "Dean-Stark"-Falle an dem Apparat für die Entfernung des Wassers angeschlossen und es werden 16,2 Teile Acrylsäure, 0,5 Teile Toluolsulfonsäure, 150 Teile Toluol, 1 Teil Hydrochinon zugegeben und die Mischung unter Rückflußkühlung zum Sieden erwärmt, bis kein Kondensationswasser mehr in der Falle gesammelt werden kann. Die Mischung wird dann wie in Beispiel 5-b behandelt und es wird das folgende Produkt isoliert:

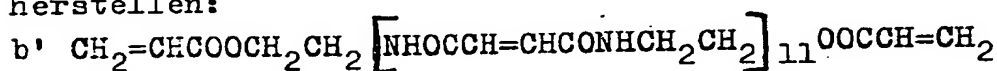


#### Beispiel 49

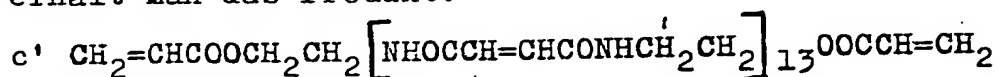
Die Arbeitsweise des Beispiels 48 wird wiederholt mit der Ausnahme, daß 54 Teile Äthyldiamin und 98 Teile Maleinsäureanhydrid anstelle von 24 Teilen bzw. 49 Teilen verwendet werden. Dabei erhält man das folgende Produkt:



In ähnlicher Weise kann man durch Verwendung von 66 Teilen Äthyldiamin und 117,6 Teilen Maleinsäureanhydrid das folgende Produkt herstellen:



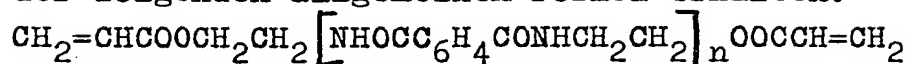
Mit 78 Teilen Äthyldiamin und 137,2 Teilen Maleinsäureanhydrid erhält man das Produkt:



#### Beispiel 50

Die Arbeitsweise der Beispiele 47 und 48 wird wiederholt, wobei äquivalente Mengen einer aromatischen Dicarbonsäure (Phthalsäureanhydrid) anstelle des Anhydrids der aliphatischen Dicarbonsäure Maleinsäure verwendet werden. Es wird eine Serie von Produkten

der folgenden allgemeinen Formel erhalten:



n = 5 für Probe a'

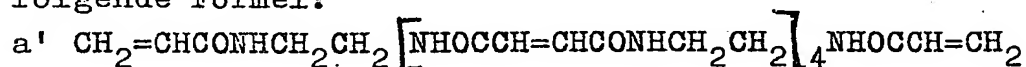
n = 10 für Probe b'

n = 12 für Probe c'

n = 14 für Probe d'

### Beispiel 51

Die Arbeitsweise von Beispiel 43 wird wiederholt, wobei 60 Teile Äthylendiamin und 78,4 Teile Maleinsäureanhydrid verwendet werden. Das als Endprodukt erhaltene telomerisierte Polyamid hat folgende Formel:



Durch Änderung der Anteile von Äthylendiamin und Maleinsäureanhydrid können telomerisierte Polyamide erhalten werden, bei denen n folgende Werte hat:

b: n = 5

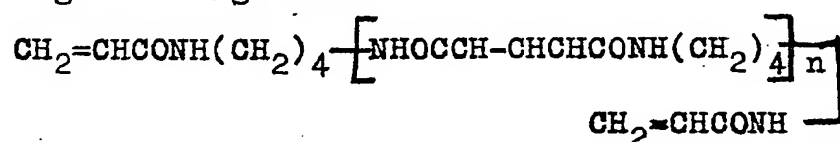
c: n = 10

d: n = 12

e: n = 14

### Beispiel 52

Die Arbeitsweise von Beispiel 51 wird fünfmal wiederholt, wobei das Äthylendiamin jeweils durch äquivalente Mengen von Tetramethyldiamin ersetzt wird. Die gebildeten Polyamide haben die folgende allgemeine Formel:



- 94 -

- a: n = 4
- b: n = 5
- c: n = 10
- d: n = 12
- e: n = 14

Beispiel 53

Die Arbeitsweise von Beispiel 51 wird einige Male mit ähnlichen Ergebnissen zur Herstellung von entsprechenden telomerisierten Polyamiden wiederholt, wobei äquivalente Mengen der folgenden Diamine anstelle von Äthylendiamin verwendet werden:

- (a) Trimethylendiamin;
- (b) 3,3-Diaminobutan;
- (c) Hexamethylendiamin;
- (d) Decamethylendiamin;
- (e) 2,2-Diäthyl-propandiamin-1,3;
- (f) Diäthylentriamin;
- (g) 1,4-Diamincyclohexan;
- (h) 1,2-Diamincyclohexan und
- (i) 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan.

Beispiel 54

Die Arbeitsweise von Beispiel 53 wird einige Male mit ähnlichen Ergebnissen unter Herstellung der entsprechenden telomerisierten Polyamide wiederholt, wobei das Maleinsäureanhydrid durch äquivalente Mengen der folgenden entsprechenden Säuren oder Anhydride ersetzt wird:

- (a) Fumarsäure;
- (b) Itakonsäureanhydrid;
- (c) Mesakonsäure;

- (d) Citrakonsäure;
- (e) alpha-Methylitakonsäureanhydrid;
- (f) 1,2-Tetrahydrophthalsäureanhydrid und
- (g) 1,4-Tetrahydrophthalsäure.

#### Beispiel 55

Die Arbeitsweisen der Beispiele 43-54 werden mit ähnlichen Ergebnissen unter Herstellung der entsprechenden Methacrylverbindungen wiederholt, wobei die Acrylsäure oder das Acrylsäurechlorid durch äquivalente Mengen von Methacrylsäure oder Methacrylsäurechlorid jeweils ersetzt werden.

#### Beispiel 56

Die telomerisierten Polyamide des Beispiels 49 werden in Glasampullen gegossen, wobei man sie zunächst erwärmt bis sie geschmolzen sind. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die mit den telomerisierten Polyamiden gefüllten Ampullen einer ionisierenden Bestrahlung eines 0,450 MEV Elektronenbeschleunigers unterworfen. Alle Produkte werden unlöslich und unschmelzbar bei den folgenden Dosierungen:

Probe a'	n = 10	4,2 Megarad
Probe b'	n = 12	4,6 Megarad
Probe c'	n = 15	5,2 Megarad

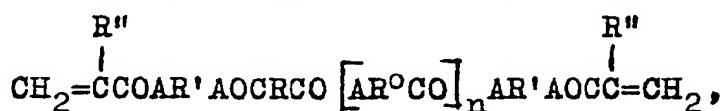
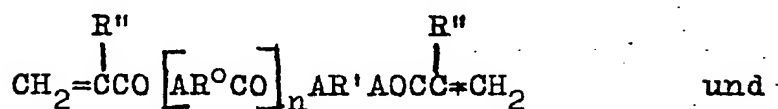
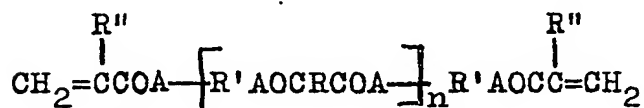
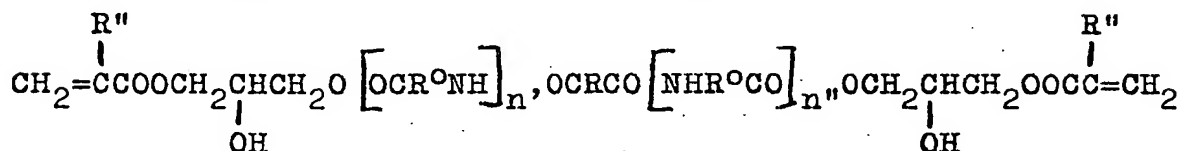
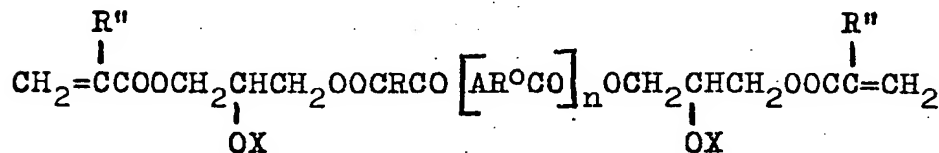
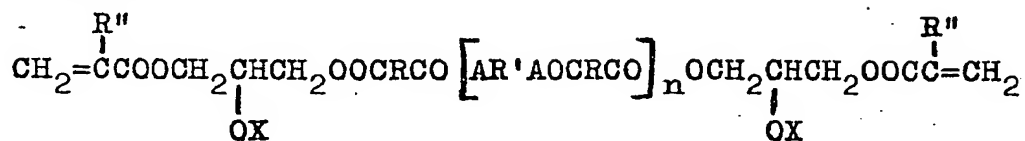
Diese Ergebnisse zeigen an, daß ein Wert von n von 15 oder kleiner eine obere wirtschaftliche Grenze für diese telomerisierten Polyamide darstellt. Diesen Wert von nicht mehr als 15 für n kann man auch als Mittelwert erhalten. Man kann z.B. gleiche Gewichtsmengen der Probe von Beispiel 48, bei der n = 5, und der Probe von Beispiel 49, bei der n = 14, mischen. Eine derartige Mischung vernetzt bei einer Dosis von 4,2 Megarad.

Wenn eine Mischung aus 9 Teilen des Polymeren von Beispiel 44a' und 1 Teil des Polymeren von Beispiel 49c' hergestellt wird, läßt sich diese durch Bestrahlung bei 3,1 Megarad vernetzen.

In der vorstehenden Beschreibung und in den Beispielen wurden zahlreiche Ausführungsformen der Erfindung gezeigt. Es ist jedoch klar, daß die Erfindung nicht auf diese Ausführungsformen beschränkt ist, sondern daß zahlreiche Abwandlungen für den Fachmann möglich sind.

Patentansprüche:

1. Strahlungsempfindliches telomerisiertes Diacrylpolyamid der Formeln



dadurch gekennzeichnet, daß

n einen Wert von 0 bis 14 hat;

n' und n'' jedes einen Wert von mindestens 1 haben und die Summe von n' und n'' nicht größer als 14 ist;

A ein zweiwertiger Rest der Gruppierung -O- oder -NH- ist, wobei mindestens ein -NH-Rest pro Molekül vorhanden ist;

R<sup>o</sup> ein zweiwertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen ist;

R'' Wasserstoff oder Methyl ist;

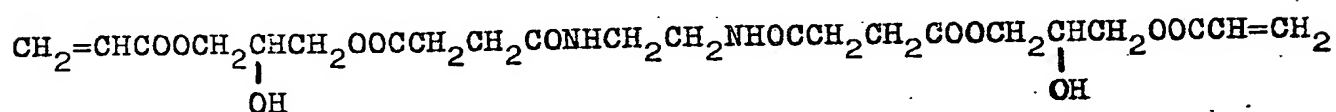
R eine Bindung zwischen zwei benachbarten Carboxylgruppen oder ein zweiwertiger gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist;

R' ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist;

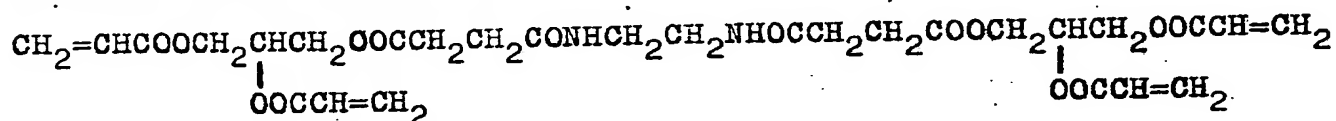
R'' Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und

X Wasserstoff oder ein Acylrest der Formel  $R''CO$  ist.

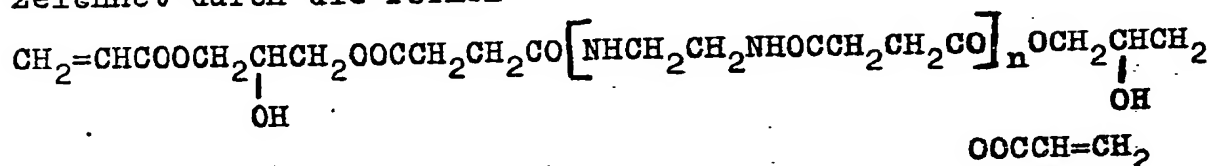
2. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



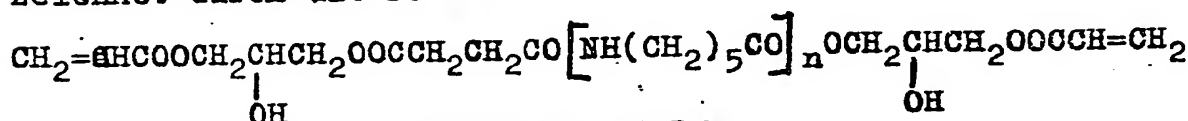
3. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



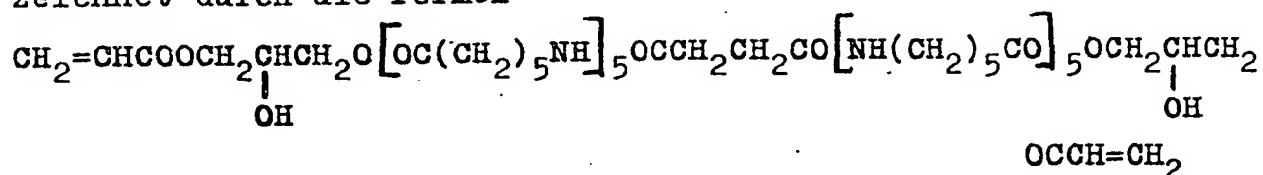
4. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



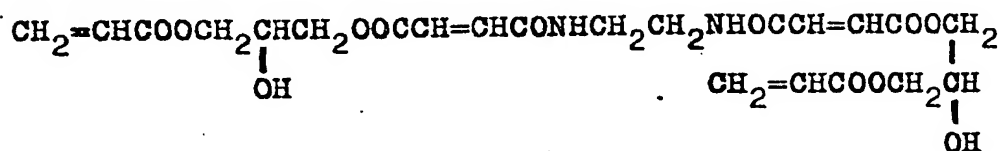
5. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



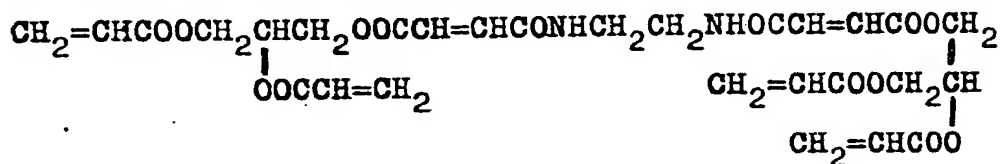
6. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



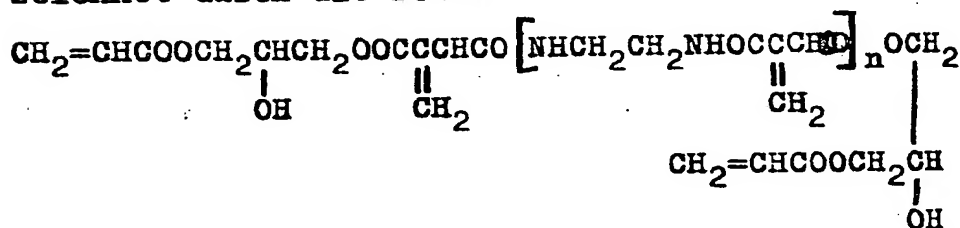
7. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



8. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel

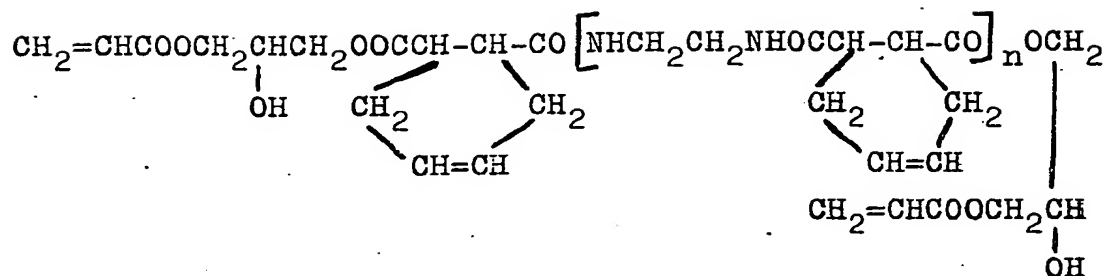


9. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel

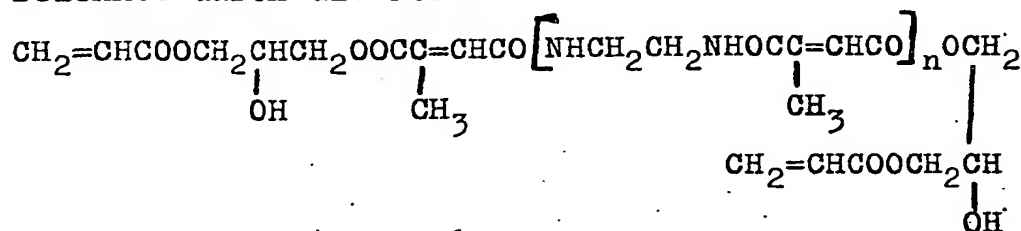


10. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel

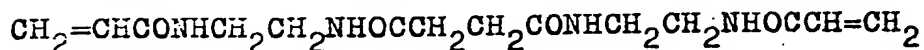




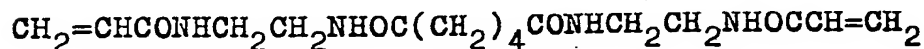
11. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



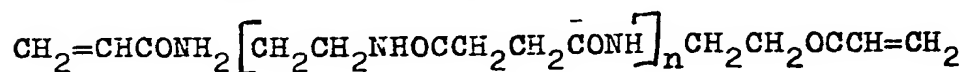
12. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



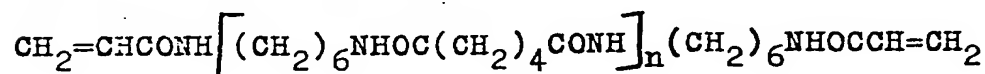
13. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



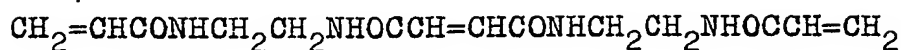
14. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



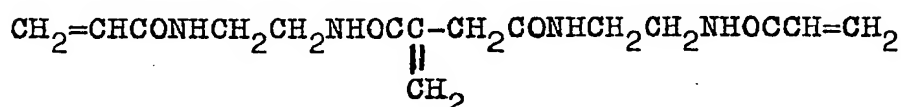
15. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



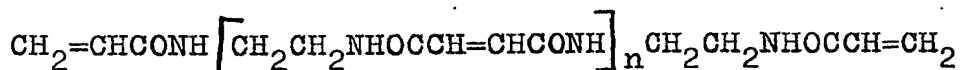
16. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



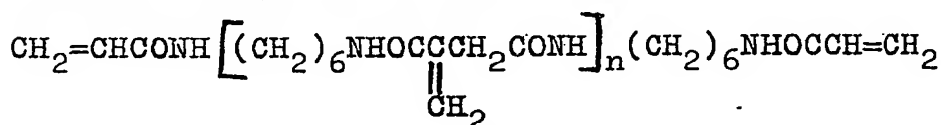
17. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



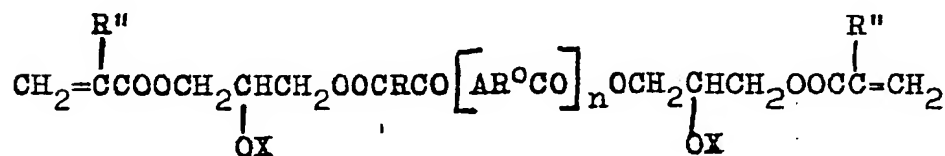
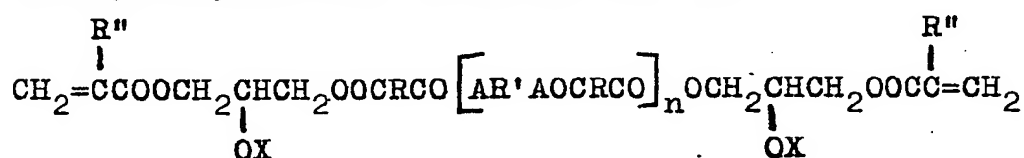
18. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel

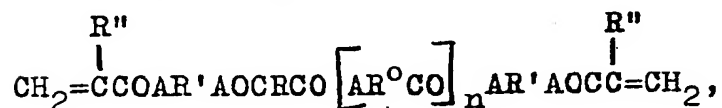
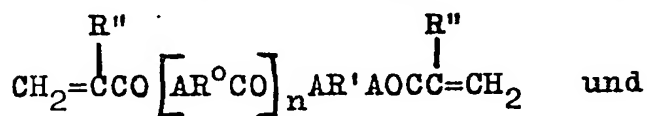
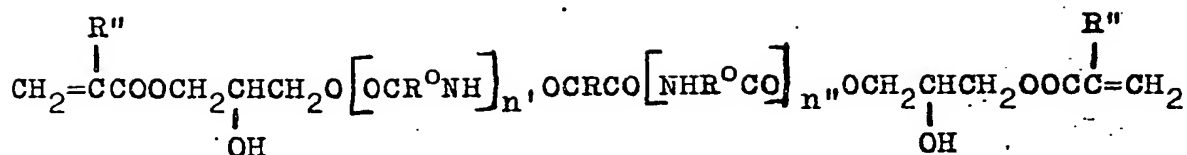


19. Das telomerisierte Diacrylpolyamid nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel



20. Verfahren zur Herstellung einer verbesserten Polyamid-Kunststoffmasse durch Bestrahlen eines Polyamides, dadurch gekennzeichnet, daß man ein strahlungsempfindliches telomerisiertes Diacrylpolyamid der folgenden Formeln





in denen

$n$  einen Wert von 1 bis 14 hat;

$n'$  und  $n''$  jedes einen Wert von mindestens 1 haben und die Summe von  $n'$  und  $n''$  nicht größer als 14 ist;

$A$  ein zweiteiliger Rest der Gruppierung  $-O-$  oder  $-NH-$  ist, wobei mindestens ein  $-NH-$  Rest pro Molekül vorhanden ist;

$R^{\text{O}}$  ein zweiwertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen ist;

$R''$  Wasserstoff oder Methyl ist;

$R$  eine Bindung zwischen zwei benachbarten Carboxylgruppen oder ein zweiwertiger gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist;

$R'$  ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist;

$R'''$  Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und

$X$  Wasserstoff oder ein Acylrest der Formel  $R'''CO$  ist, mit mindestens etwa 0,5 Megarad und nicht mehr als etwa 10 Megarad einer ionisierenden Bestrahlung von hoher Energie bestrahlt, wobei diese Strahlung mindestens 100 000 Elektronen-Volt Äquivalent ist.

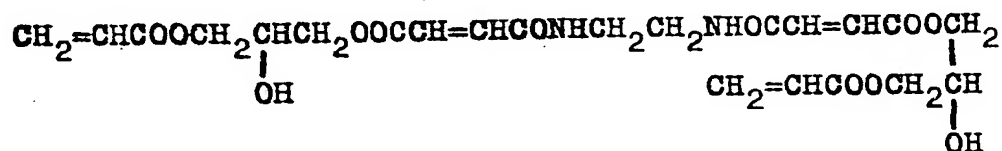
BAD ORIGINAL

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid in Mischung mit einem Polyamid-Kunststoff verwendet wird, der im wesentlichen aus einer Vielzahl von sich wiederholenden Einheiten mit Gruppen der Formeln  $-R''CONH-$  und  $-R''NHOCR''CONH-$  besteht, wobei  $R''$  ein zweiwertiger gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, der mindestens 4 Kohlenstoffatome in der linearen Kette zwischen den zwei Wertigkeiten enthält, und der Polyamid-Kunststoff mindestens ein Molekulargewicht von 500 hat und die Mischung der Polyamide 10 bis 70 Gew.% dieses Polyamid-Kunststoffes und 30 bis 90 Gew.% des Diacrylpolyamides enthält.

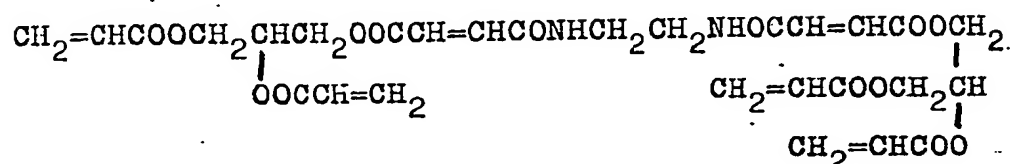
22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid mit einem mischpolymerisierbaren Monomeren gemischt ist und daß das Diacrylpolyamid 1 bis 99 Gew.% dieser mischpolymerisierbaren Masse und dieses mischpolymerisierbare Monomere 99 bis 1 Gew.% dieser mischpolymerisierbaren Masse ausmacht.

23. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid mit einem ungesättigten aliphatischen Alkydharz gemischt ist, wobei das Diacrylpolyamid 10 bis 70 Gew.% dieser mischpolymerisierbaren Masse und das ungesättigte aliphatische Alkydharz 30 bis 90 Gew.% dieser mischpolymerisierbaren Masse ausmacht.

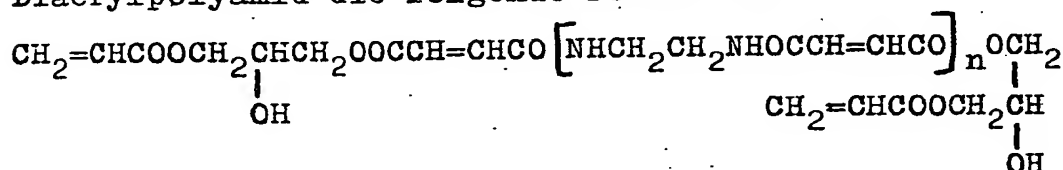
24. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



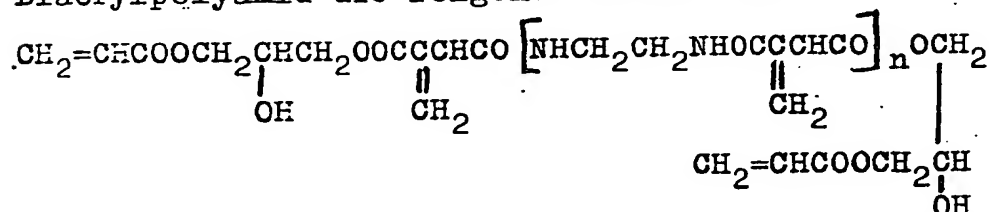
25. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



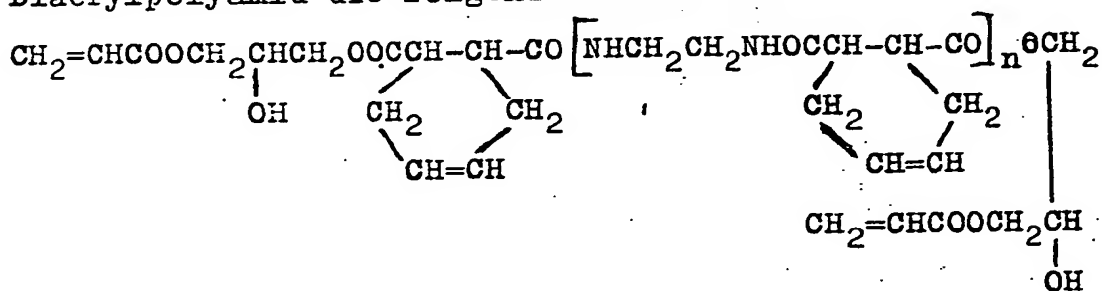
26. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



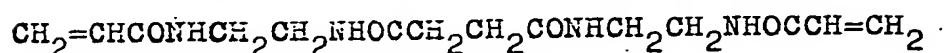
27. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



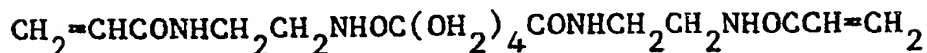
28. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



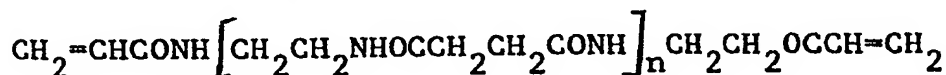
29. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



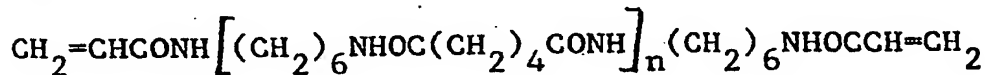
30. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



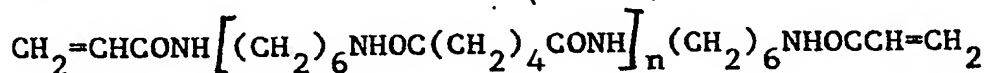
31. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



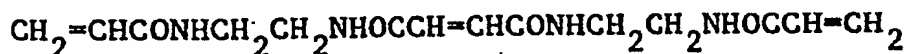
32. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



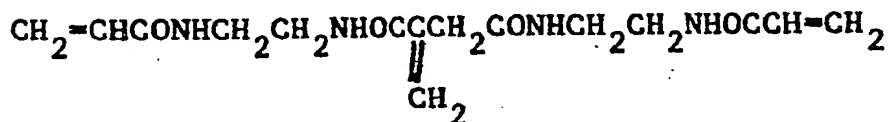
33. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



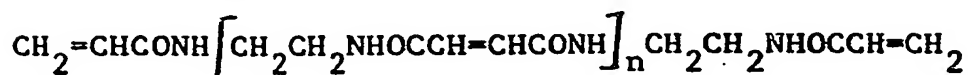
34. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



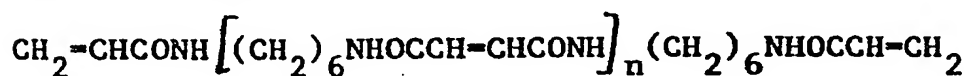
35. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



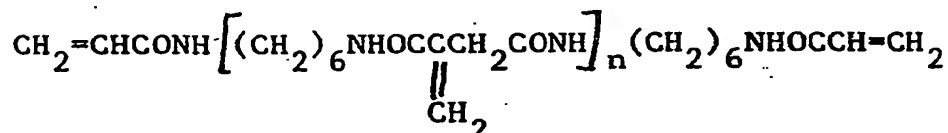
36. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



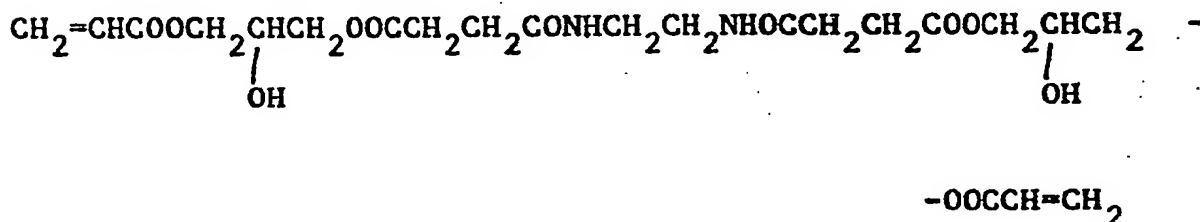
37. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



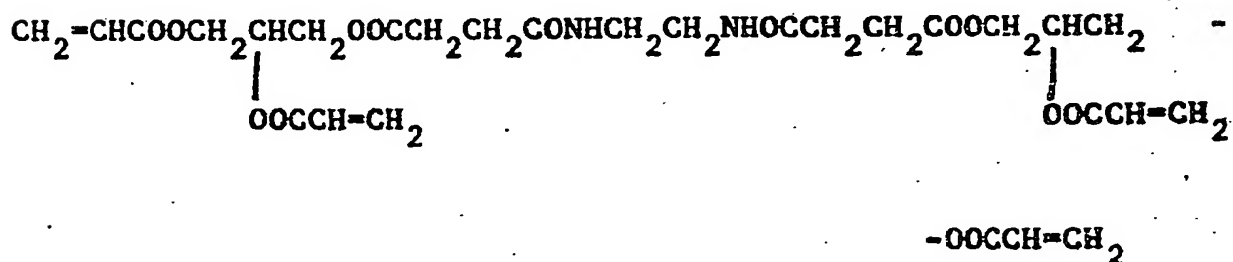
38. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



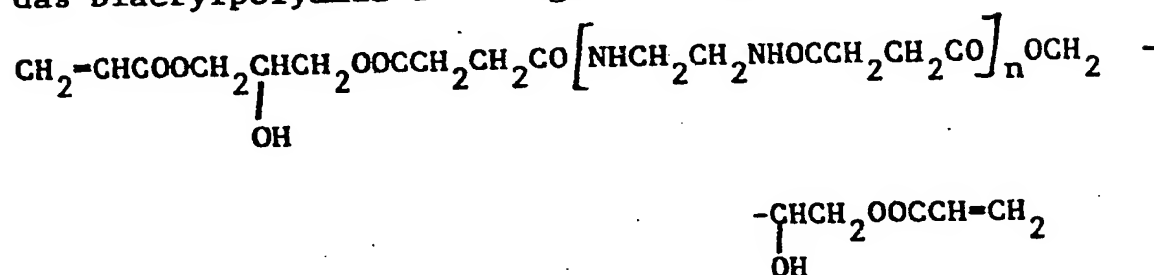
39. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



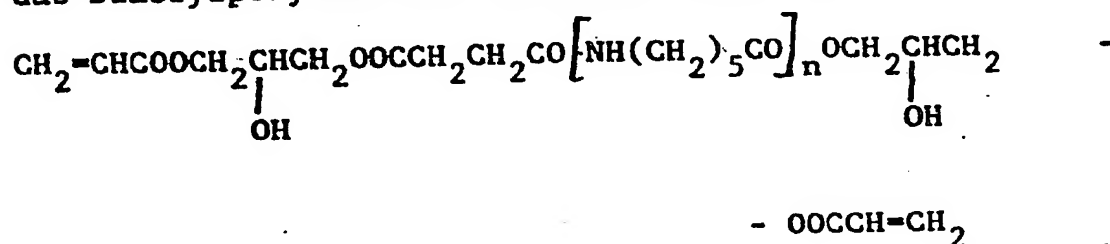
40. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



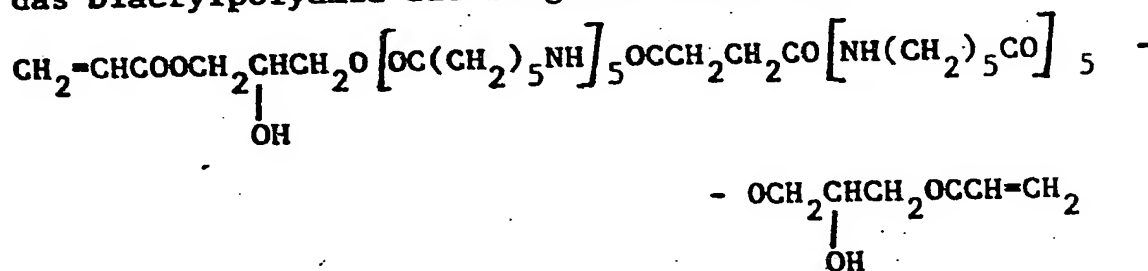
41. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



42. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



43. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Diacrylpolyamid die folgende Formel hat



44. Bestrahltes polymeres Produkt, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren von Anspruch 20 hergestellt wurde.



45. Bestrahltes polymeres Produkt, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren von Anspruch 21 hergestellt wurde.
46. Bestrahltes polymeres Produkt, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren von Anspruch 22 hergestellt wurde.

**THIS PAGE BLANK (USPTO).**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**